

Галогены.

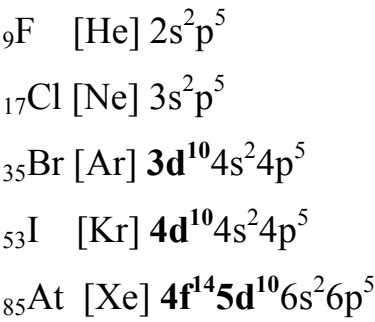


Таблица 1. Основные свойства элементов.

	F	Cl	Br	I	At
Эффективный радиус, Å	0.39	0.73	0.87	1.07	-
Ковалентный радиус, Å	0.72	0.99	1.14	1.33	-
Ионный радиус, Å (X <sup>-</sup> )	1.33	1.81	1.95	2.20	2.3
Ионизационный потенциал (I <sub>1</sub> ), эв	17.42	12.97	11.81	9.45	9.2
Сродство к электрону, эв	3.5	3.6	3.5	3.3	-
Содержание в земной коре (ат. кларки)	2.8•10 <sup>-2</sup>	2.6•10 <sup>-2</sup>	1.5•10 <sup>-3</sup>	4•10 <sup>-6</sup>	следы

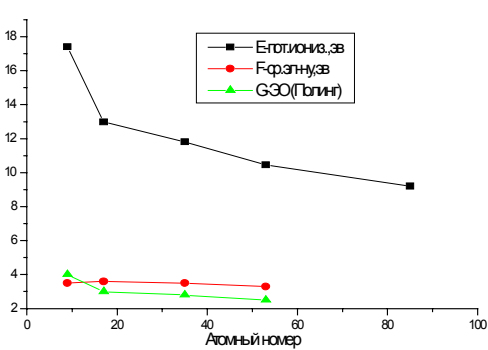
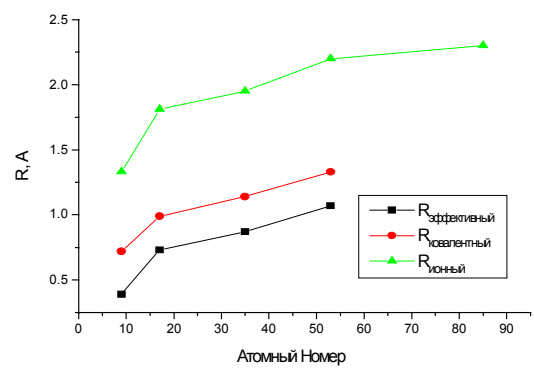


Рис.1. Изменение радиусов галогенов. Рис.3. Изменение I<sub>1</sub>, E<sub>ср.</sub>, ЭО.

${}^{210}\text{At} - \tau_{1/2} = 8,5 \text{ часа}; \quad {}^{209}\text{At} - \tau_{1/2} = 5,4 \text{ часа}; \quad {}^{208}\text{At} - \tau_{1/2} = 1,63 \text{ часа}$

Таблица 2. Свойства простых веществ.

	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	At
Длина связи, Å	1.43	1.99	2.28	2.66	-
Энергия связи, кДж/моль	158	243	193	151	-
T <sub>пл.</sub> , °C	-218.6	-101	-7.25	113.6	-
T <sub>кип.</sub> , °C	-188.1	-34	59.5	185.2	-
ΔH <sub>пл.</sub> , кДж/моль	0.51	6.41	10.57	15.52	-
ΔH <sub>кип.</sub> , кДж/моль	6.54	20.41	29.56	41.95	-
P <sub>т.т.</sub> , мм Hg	1.44	10.16	34.9	71.3	-
T, °C (1%) X <sub>2</sub> ↔2X	765	975	775	575	-
E <sup>0</sup> , в X <sub>2</sub> аq. +2e↔2X <sup>-</sup>	2.87	1.395	1.087	0.615	0.3
λ <sub>max.</sub> , нм	285(?)	330	420	520	-

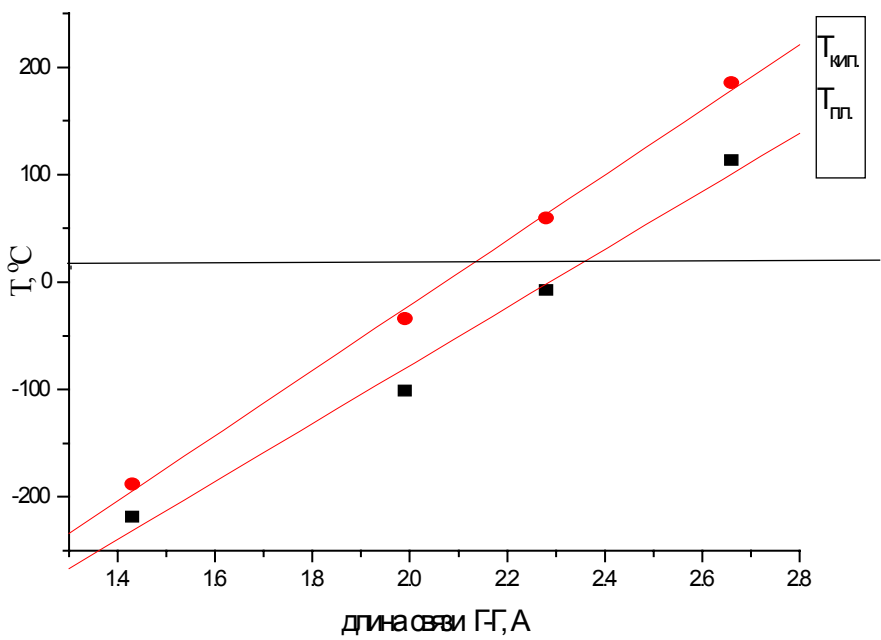


Рис.3. Изменение температур кипения и плавления галогенов от длины связи Г - Г.

Таблица 3. Межмолекулярные расстояния X<sub>2</sub>.

X	X - X, Å	X . . . . X в слое	X . . . . X межссл.	X - X/X . . . X	P <sub>металл.</sub> , ГПа
F	1.49	3.24	3.84	1.91	
Cl	1.98	3.32; 3.82	3.74	1.68	130±20
Br	2.27	3.31; 3.79	3.99	1.46	80
I	2.72	350; 3.97	4.27	1.29	21

Гомолитический разрыв связи.

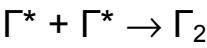
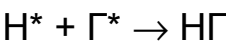
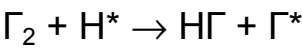
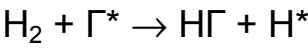
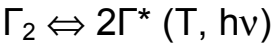


Таблица 4. Энтальпии радикальных процессов галогенов с водородом.

	F	Cl	Br	I
$\Gamma_2 \rightarrow 2\Gamma$	155	243	192	151
$H_2 + \Gamma^* \rightarrow H\Gamma + H^*$	-130	+9	+102	+199
$H^* + \Gamma_2 \rightarrow H\Gamma + \Gamma^*$	-410	-189	-170	-147
$\Delta H_f^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	-270	-90	-34	+26

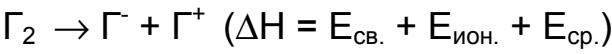
Таблица 5. Термодинамические параметры галогеноводородов.

	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_f S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль•К	$\Delta_f G^{\circ}$ , кДж/моль	pK <sub>p</sub>
HF	-270.5	173.5	-272.6	-95
HCl	-89.82	186.6	-94.77	-33
HBr	-34.11	197.6	-51.12	-18
HI	+26.55	206.3	1.756	0.616

Таблица 6. Энергии химической связи галогенов (кДж/моль).

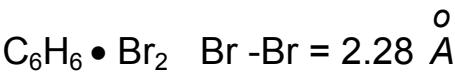
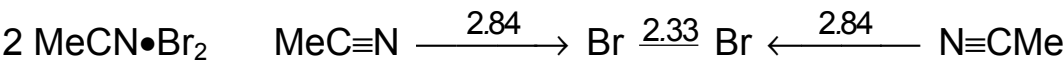
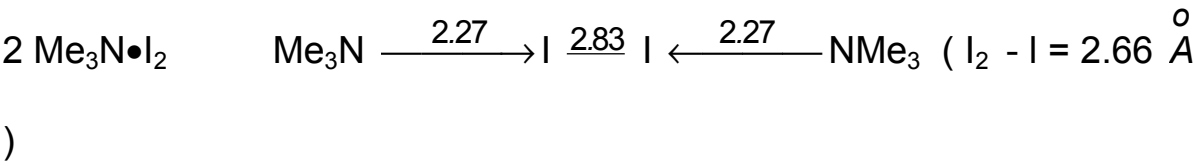
X	XX	HX	BX <sub>3</sub>	AlX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>
F	158	574	645	582	456
Cl	243	428	444	427	327
Br	193	363	272	285	239
I	151	294	272	285	239

Гетеролитический разрыв связи Г -Г.



	F	Cl	Br	I
$\Delta H$ , кДж/моль	1503	1145	1008	863

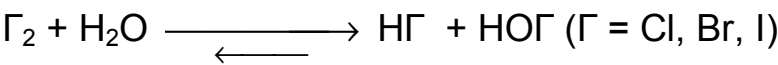
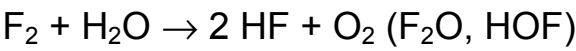
Поляризация (поляризуемость связи).



**Г<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O**

1. Образование клатратов (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>).

2. Химическое взаимодействие.



	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
K	$3 \bullet 10^{-4}$	$4 \bullet 10^{-9}$	$5 \bullet 10^{-13}$

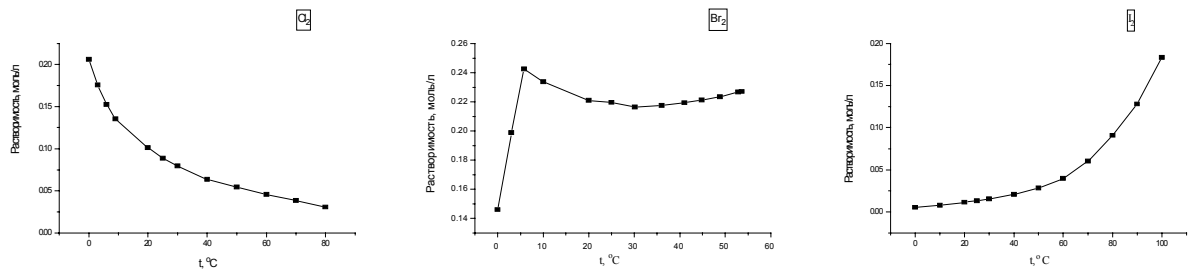


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости галогенов в воде.

Клатраты.

46 моль  $H_2O$ : 6 полостей ( $V = 216 \text{ \AA}^3$ ) 2 полости ( $V = 169 \text{ \AA}^3$ )

8  $Cl_2 \cdot 46 H_2O$  ( $Cl_2 \cdot 5,75 H_2O$ )

8  $Br_2 \cdot 46 H_2O$  ( $Br_2 \cdot 72/3 H_2O$ )

Кислородные соединения галогенов.

F	Cl	Br	I
OF <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub> O	I <sub>1</sub> O <sub>4</sub> (I[IO <sub>4</sub> ])
O <sub>n</sub> F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	ClO <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		
	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		

Талица 1. Основные параметры низших оксидов галогенов Г<sub>2</sub>O.

Г <sub>2</sub> O	T <sub>кип.</sub> ,K	T <sub>пл.</sub> ,K	Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>298</sub> , ккал/моль	l <sub>Г-О</sub> , Å	∠ГОГ, <sup>o</sup>	μ, D
OF	127,9	49,4	5,7	1,42	102,5	0,3
Cl <sub>2</sub> O	275,2	152,6	19,2	1,70	111	0,78
Br <sub>2</sub> O	256 <sub>p.</sub>	-	-	-	-	-

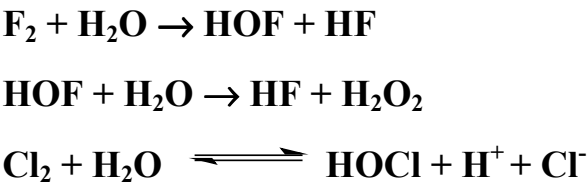
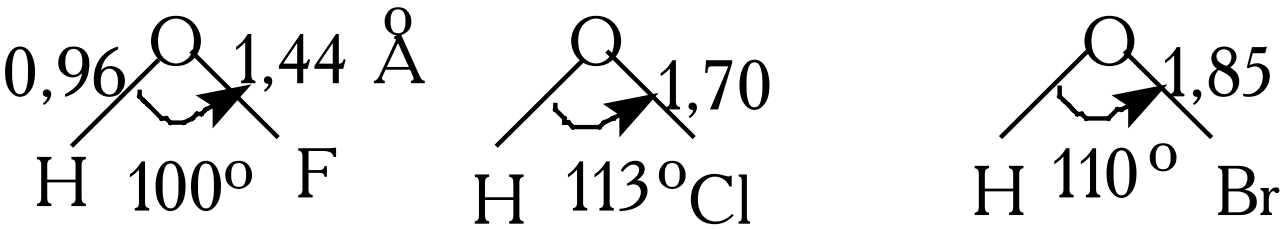
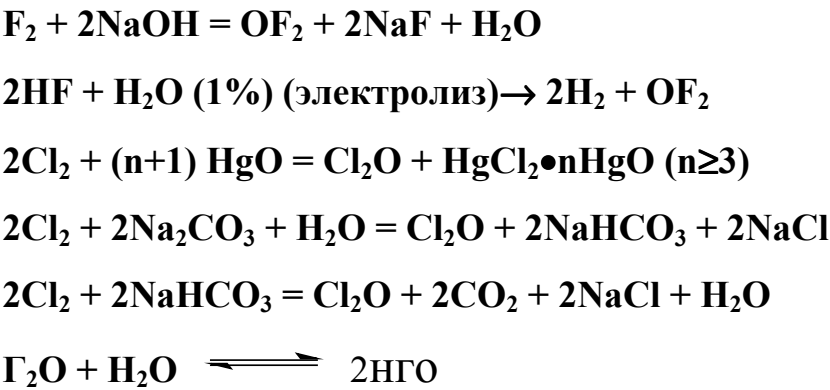
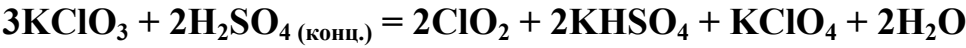
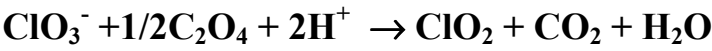
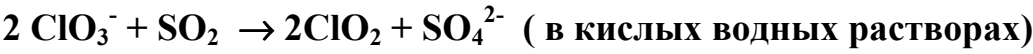
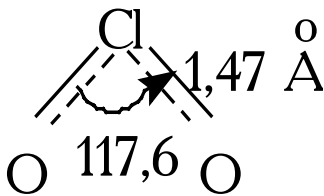


Таблица 2. Кислородные соединения хлора.

	Cl <sub>2</sub> O	ClO <sub>2</sub>	ClOClO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-120.6	-59	-117	3.5	-91.5
T <sub>кип.</sub> , °C	2.0	11	44.5 с	203 с	81
d, г/см <sup>3</sup> (0°)	-	1.64	1.806	-	2.02
Δ <sub>f</sub> H <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	80.3	120.6	(180)	(155)	272
Δ <sub>f</sub> G <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	97.9	120.6	-	-	-
Δ <sub>f</sub> S <sup>0</sup> <sub>298</sub> , Дж/моль•К	265.9	256.7	327.2	-	-
μ, D	0.78	1.78	-	-	0.72

ClO<sub>2</sub>                      радикал ( неспаренный e π<sup>\*</sup> ), изоэлектронный SO<sub>2</sub> + e



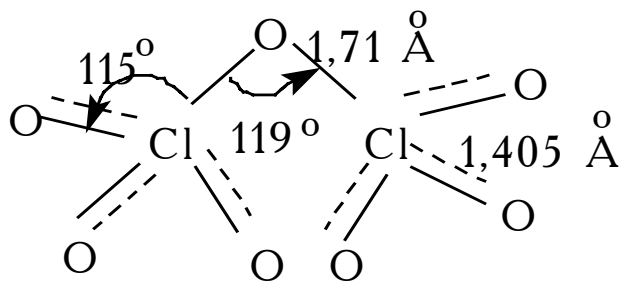
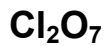
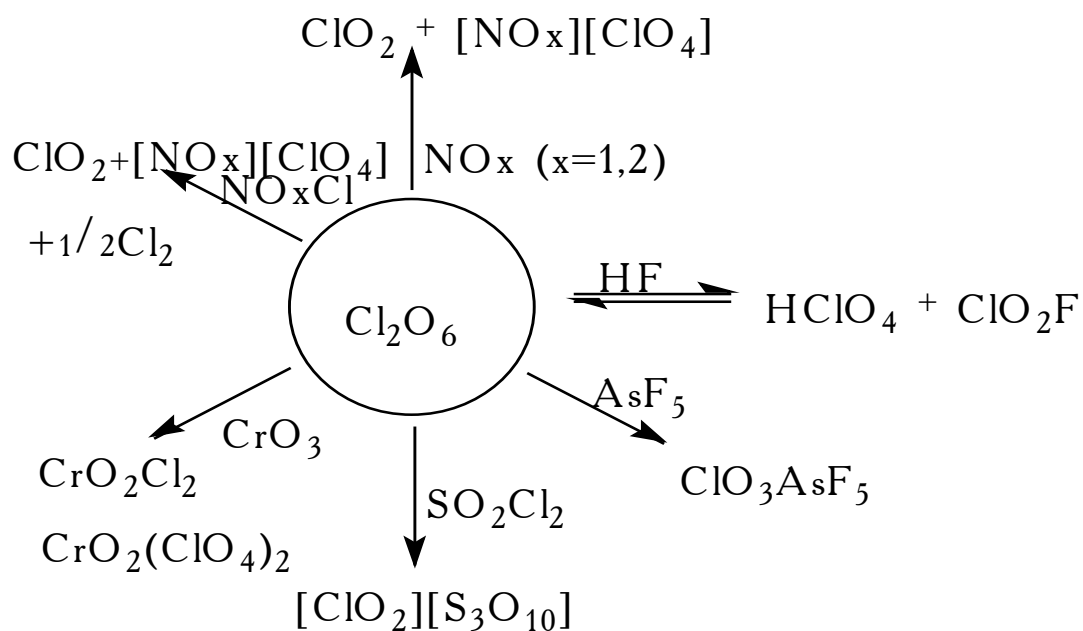
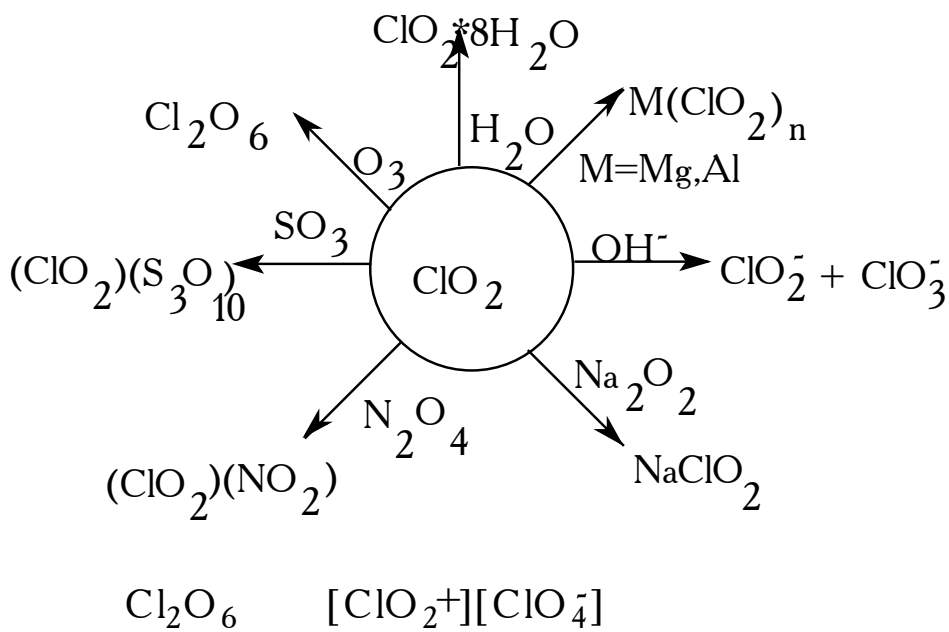




Таблица 3. Кислородные кислоты галогенов.

pK	Cl	Br	I
$\text{HXO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OX}^-$	7.25	8.7	11
$\text{HXO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{XO}_2^-$	2.0	-	-
$\text{HXO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{XO}_3^-$	0	0.7	0.8
$\text{HXO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{XO}_4^-$	-10	-	-
$\text{H}_5\text{XO}_6 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_4\text{XO}_6^-$	-	-	3.2
$\text{H}_4\text{XO}_6^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{XO}_6^{2-}$	-	-	6.7

Таблица 4. Значение стандартных электрродных потенциалов галогенов ( $E^\circ$ , В).

	Cl	Br	I
$\text{H}^+ + \text{HOX} + \text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{X}_{2(\text{г,ж,тв})} + \text{H}_2\text{O}$	1.63	1.59	1.45
$3\text{H}^+ + \text{HXO}_2 + 3\text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{X}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.64	-	-
$6\text{H}^+ + \text{XO}_3^- + 5\text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{X}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.47	1.52	1.20
$8\text{H}^+ + \text{XO}_4^- + 7\text{e} \rightleftharpoons 1/2\text{X}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.42	1.59	1.34
$1/2\text{X}_{2(\text{г,ж,тв})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{X}^-$	1.36	1.07	0.54
$\text{XO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{X}^- + 2\text{OH}^-$	0.89	0.76	0.49
$\text{XO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{X}^- + 4\text{OH}^-$	0.78	-	-
$\text{XO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{X}^- + 6\text{OH}^-$	0.63	0.61	0.26
$\text{XO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{OH}^-$	0.56	-	0.39

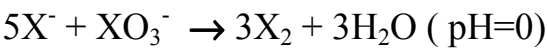
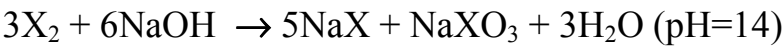


Таблица 5. Строение анионов кислородных кислот галогенов.

элемент	Cl		Br		I	
состав аниона	$l_{\Gamma-O}, \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$\angle O\Gamma O$	$l_{\Gamma-O}, \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$\angle O\Gamma O$	$l_{\Gamma-O}, \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$\angle O\Gamma O$
$\Gamma O^-$	1.70	-	-	-	-	-
$\Gamma O_2^-$	1.56-1.59	108-116	-	--	-	-
$\Gamma O_3^-$	1.49	107	1.65	104	1.81	100
$\Gamma O_4^-$	1.43	109.5	1.61	109	1.78	107-114
$\Gamma O_6^{5-}$	-	-	-	-	1.85	90

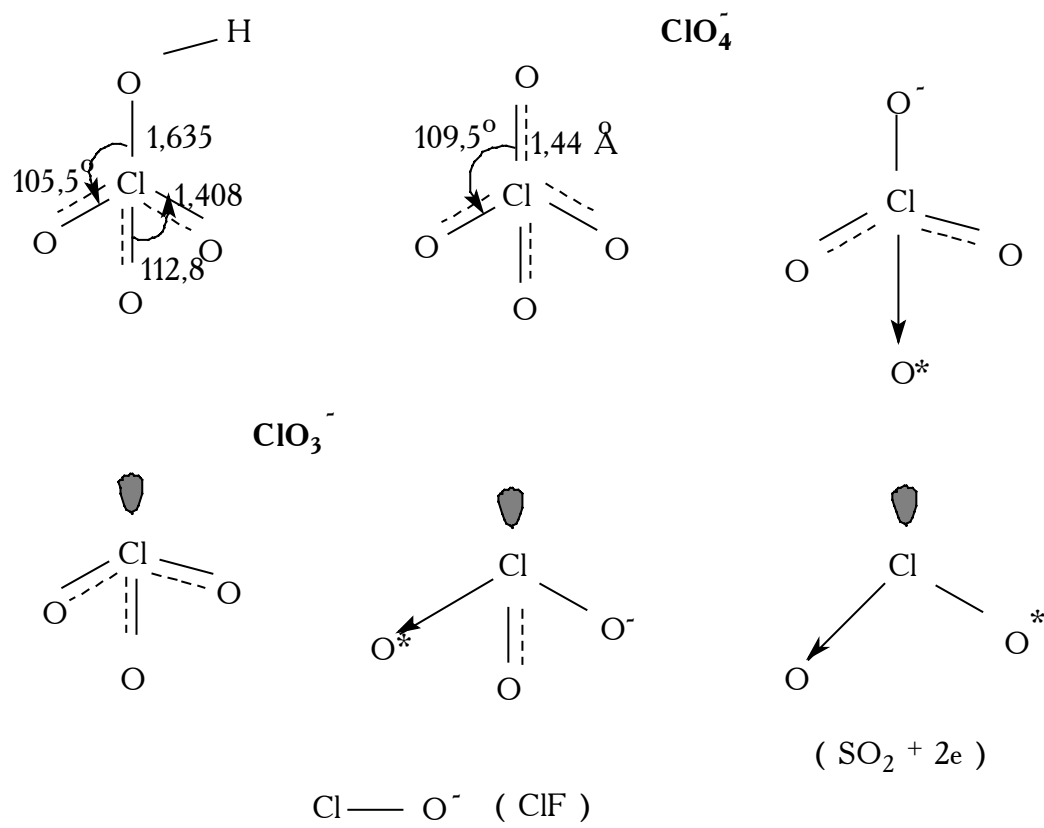


Таблица 6. Термодинамические свойства пергалогенатов калия.

	KClO <sub>4</sub>	KBrO <sub>4</sub>	KIO <sub>4</sub>
$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	-431.9	-287.6	-460.6
$\Delta_f G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	-302.1	-174.1	-349.3

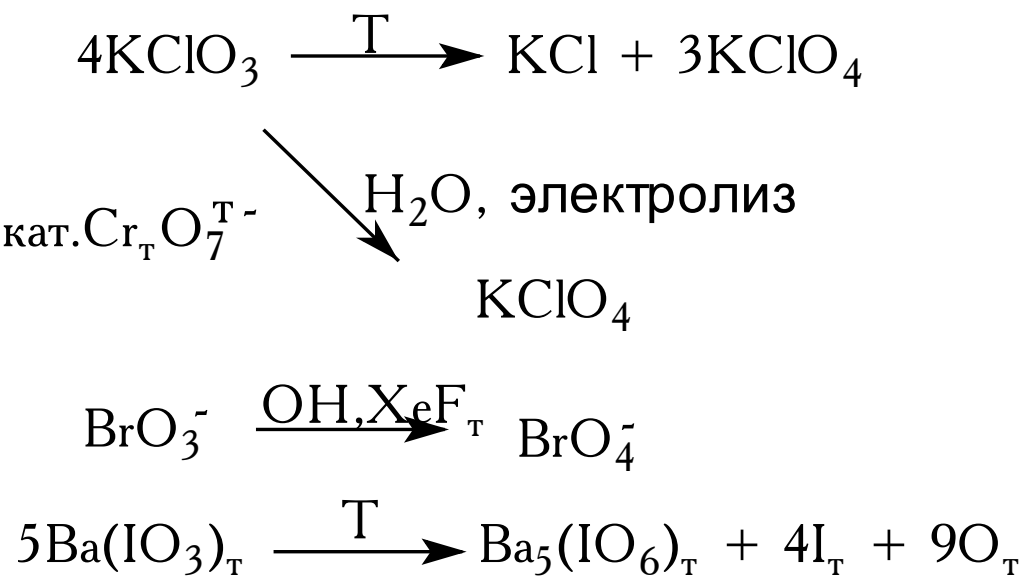


Таблица 6. Свойства H5IO6.

Процесс	K	pK= -lgK
$\text{H}_6\text{IO}_6^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+$	6.3	-0.80
$\text{H}_5\text{IO}_6 \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^- + \text{H}^+$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	3.29
$\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + \text{H}^+$	$4.9 \cdot 10^{-9}$	8.31
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{IO}_6^{3-} + \text{H}^+$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	11.60
$\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{IO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	29	-1.46
$2\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	820	-2.91

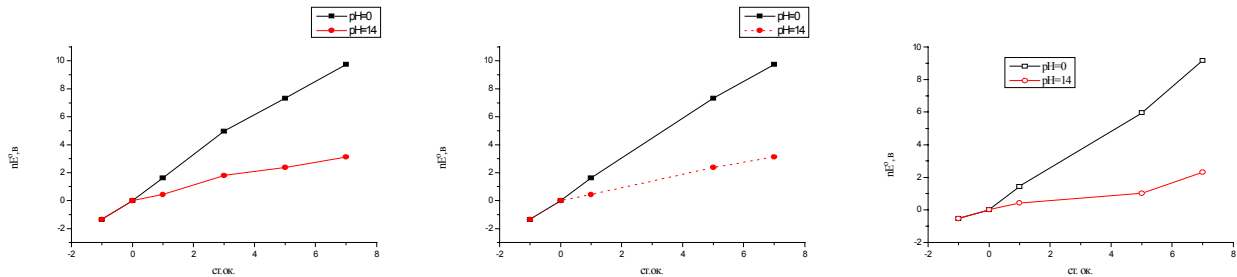
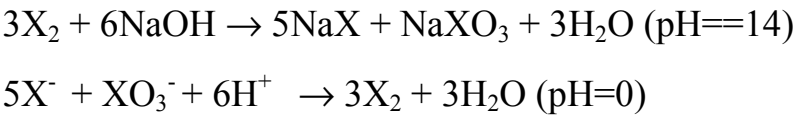


Рис.1. Диаграммы Фроста галогенов (хлор, бром, иод).



Межгалогенные соединения.

XX’<sub>n</sub> (n = 1, 3, 5, 7)

	Cl	Br	I
	ClF	BrF	IF
фториды	ClF <sub>3</sub>	BrF <sub>3</sub>	IF <sub>3</sub>
	ClF <sub>5</sub>	BrF <sub>5</sub>	IF <sub>5</sub>
			IF <sub>7</sub>
хлориды		BrCl	ICl
			ICl <sub>3</sub>
бромиды			IBr

Таблица 1. Свойства низших межгалогенных соединений.

	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
агрегатное состояние	газ	газ	газ	газ	крист.	крист.
T <sub>пл.</sub> , °C	-155.6	-33	-	-66	27.2 α 13.9 β	41
T <sub>кип.</sub> , °C	-101.1	20	-	5	97-100	116
Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	-56.5	-58.6	-95.4	+14.6	-35.3	-10.5
Δ <sub>f</sub> G <sup>o</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	-57.7	-73.6	-117.6	-1.0	-13.95 α	+3.72
E <sub>св.</sub> , кДж/моль	252.5	248.6	277	215.1	207.7	175.4
l <sub>X-X'</sub> , Å	1.628	1.756	1.909	2.138	2.370	2.485
μ, D	0.881	1.29	-	0.57	0.65	1.21
ρ, ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	1.9•10 <sup>-7</sup>	-	-	-	5.5•10 <sup>-3</sup>	3.4•10 <sup>-4</sup>

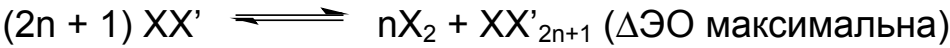
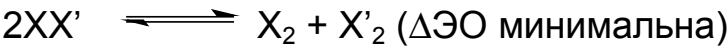
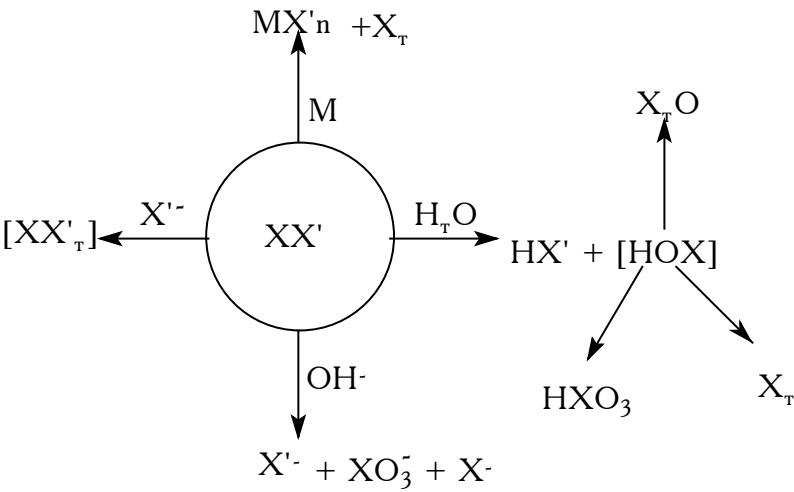
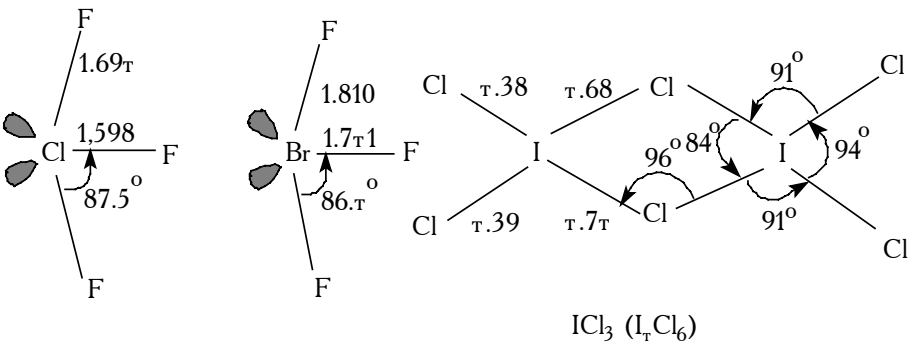


Таблица 2. Свойства  $XX'_3$ .

	$ClF_3$	$BrF_3$	$IF_3$	$ICl_3$
$T_{пл.}, ^\circ C$	-76.3	8.8	-	101 (16 атм)
$T_{кип.}, ^\circ C$	11.8	125.8	-	-
$\Delta_f H^0_{298}, кДж/моль$	-164 (г)	-301 (ж)	-485	-83.3 (т)
$\Delta_f G^0_{298}, кДж/моль$	-124 (г)	-241 (ж)	-460	-21.5 (т)
$I_{X-X'_{акс.}}, \overset{\circ}{A}$	1.70	1.81	-	2.70
$I_{X-X'_{экр.}}, \overset{\circ}{A}$	1.60	1.72	-	2.38
$\angle X'XX', ^\circ$	$87^\circ 29'$	$86^\circ 12'$	-	$94^\circ$
$E_{ср.X-X'}, кДж/моль$	174	202	275	-
Дипольный момент $\mu, D$	1.00	1.19	2.97	-
$\rho, ом^{-1} \bullet см^{-1} (T)$	$6.5 \bullet 10^{-9} (0)$	$8 \bullet 10^{-3} (25)$	-	$8.6 \bullet 10^{-3} (102)$

Строение  $XX'_3$ .



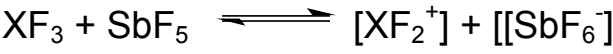
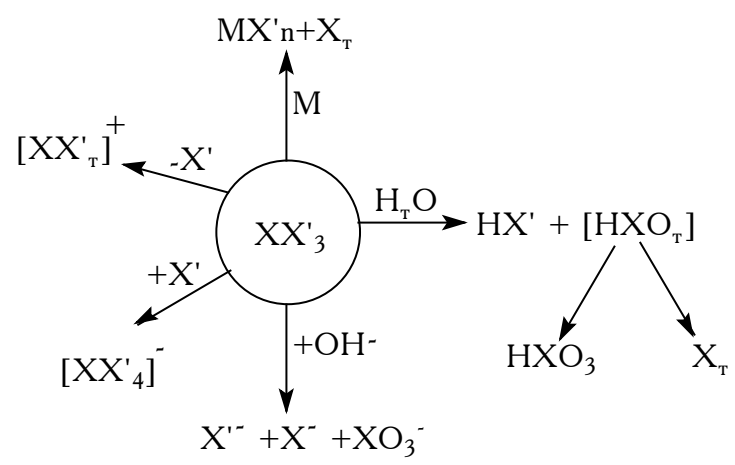
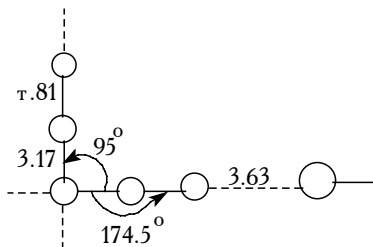
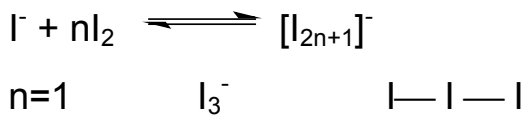
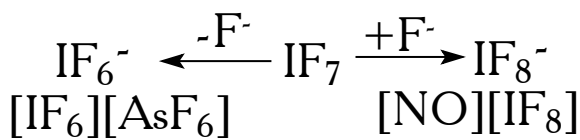
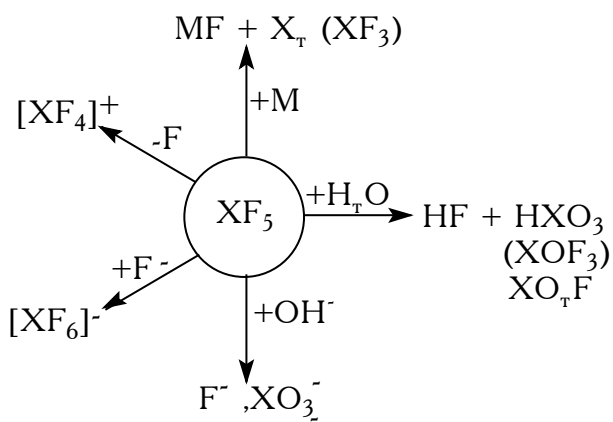
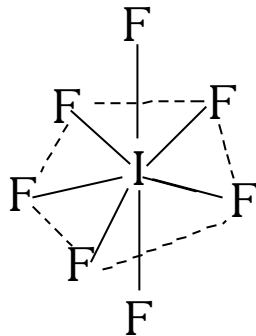
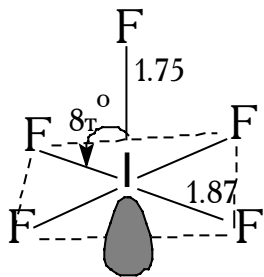
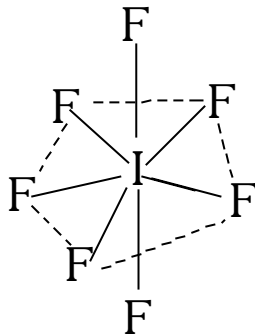
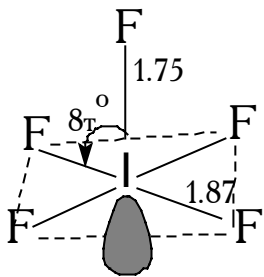
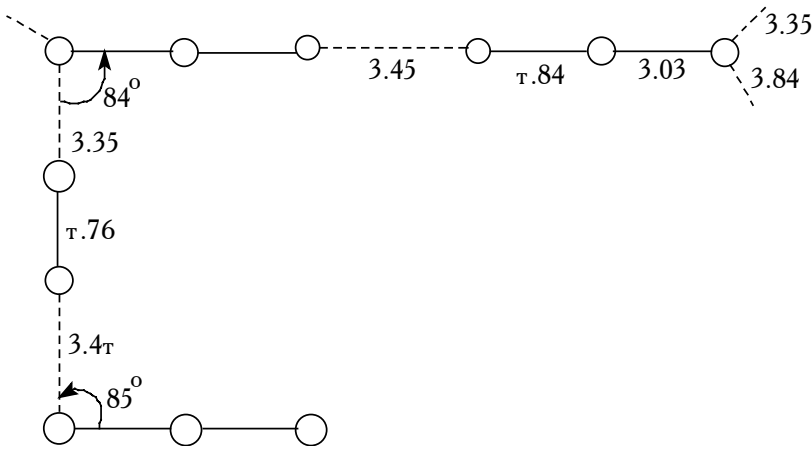
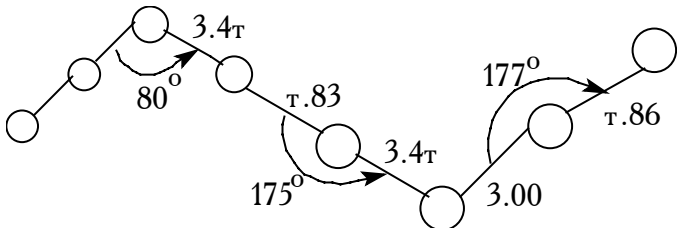


Таблица 3. Свойства XX’<sub>5</sub> (XX’<sub>7</sub>).

	ClF <sub>5</sub>	BrF <sub>5</sub>	IF <sub>5</sub>	IF <sub>7</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-103	-60.5	9.4	6.5 (т.т.)
T <sub>кип.</sub> , °C	-13.1	41.3	104.5	4.8
Δ <sub>f</sub> H <sup>0</sup> , кДж/моль	-255	-429	-843	-962
Δ <sub>f</sub> G <sup>0</sup> , кДж/моль	-165	-351	-775	-842
E <sub>ср.Х-Х</sub> , кДж/моль	154	187	269	232
l <sub>Х-Х’ акс.</sub> , Å	1.67	1.78	1.87	1.825
l <sub>Х-Х’ экв.</sub> , Å	1.58	1.68	1.75	1.825
∠Х’ХХ’, °	86	84.5	82	90.72
Плотность, г/см <sup>3</sup> (°C)	2.105(-80)	2.47 (25)	3.207 (25)	2.67 (25)
Дипольный момент, μ (D)	1.00	1.51	2.18	0
Диэлектрическая проницаемость, ε (°C)	4.28 (-80)	7.91 (25)	36.14 (25)	1.75 (25)
Электропроводность, ом <sup>-1</sup> •см <sup>-1</sup> (°C)	3.7•10 <sup>-8</sup> (- 80)	9.9•10 <sup>-8</sup> (25)	5.4•10 <sup>-6</sup> (25)	10 <sup>-9</sup> (25)



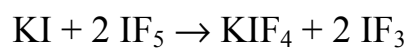
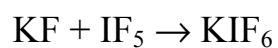
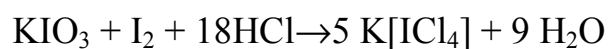
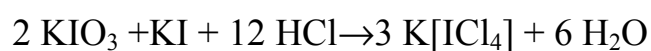


Полигалогенид-ионы.

Состав	$\text{XX}'_2^+$	$\text{XX}'_2^-$	$\text{XX}'_4^+$	$\text{XX}'_4^-$	$\text{XX}'_6^+$	$\text{XX}'_6^-$
тип молекулы	$\text{AL}_2\text{E}_2$	$\text{AL}_2\text{E}_3$	$\text{AL}_4\text{E}$	$\text{AL}_4\text{E}_2$	$\text{AL}_6$	$\text{AL}_6\text{E}$
тип гибридизации	$\text{sp}^3$	$\text{sp}^3\text{d}$	$\text{sp}^3\text{d}$	$\text{sp}^3\text{d}^2$	$\text{sp}^3\text{d}^2$	$\text{sp}^3\text{d}^3$
изоэлектронные частицы	$\text{SCl}_2$	$\text{XeF}_2$	$\text{SF}_4$	$\text{XeF}_4$	$\text{SF}_6$	$\text{XeF}_6$
$\angle\text{X}'\text{XX}'$	$> 109^\circ$	$180^\circ$	$> 180^\circ$ $> 120^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	$\approx 90^\circ$
строение						



$X_3^-$	$XX'_2^-$	$XX'X''^-$
$[X—X—X]^-$	$[X'—X—X']^-$	$[X'—X—X'']^-$
$X=I \quad l_{X-X} = 2.93 \text{ KI}_3$	$X=I \quad l=2.55$	$X'=I \quad l=2.78$
$2.92 \text{ AsPh}_4\text{I}_3$	$X'=Cl$	$X=I \quad 2.91$
$X=Br \quad 2.54$	$X=I \quad l=2.71$	$X''=Br$
	$X'=Br$	$X'=Cl \quad 2.91$
		$X=I \quad 2.51$
		$X''=Br$

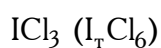
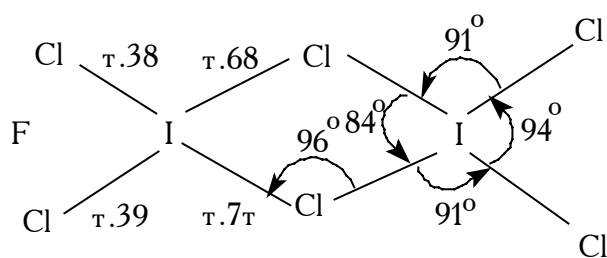


### Комплексные соединения.

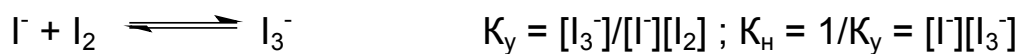
Центральный атом (комплексообразователь).

Координационное число.

Лиганды. Дентатность.



Константы комплексообразования (константы устойчивости и константы нестойкости).



Константы устойчивости (25°C).

$\text{Cl}_3^-$	$\text{Br}_3^-$	$\text{I}_3^-$	$\text{ICl}_2^-$	$\text{IBr}_2^-$	
$10^{-4}$	$1.8 \cdot 10$	$7.2 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^2$	$3.7 \cdot 10^2$	

### Литература.

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. “Современная неорганическая химия”. М., Мир, 1969, т.2. с.220-234, 419-453.
2. Некрасов Б.В. “Основы общей химии”. М., Химия, 1973, с.238-295.
3. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. “Неорганическая химия”. М., МГУ, 1991, часть 1, с. 49-78.

### Дополнительная литература.

1. Никитин И.В. ”Фториды и оксифториды галогенов”. М.,Наука, 1989.
2. Никитин И.В. “Химия кислородных соединений галогенов”. М.,Наука, 1986.
3. Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H. “Inorganic Chemistry”. (second edition) Oxford University Press, 1994, p.542-571.
4. Journal of Fluorine Chemistry. vol.33. N.1-4. October 1986. (Этот том журнала посвящен 100-летию получения фтора Г.Муассаном. Приведены исторические аспекты химии фтора, современные данные по производству и использованию фтора и его соединений. Много фотографий, в том числе фотография пятиметровой газовой кюветы, заполненной фтором.)

Л4. Строение и реакционная способность кислорода.

Кислород - кайносимметричный элемент VI-ой группы.

Табл.1. Свойства элементов VI-ой группы.

	$r_{\text{ион.}}^{\text{O}}$ Å	$r_{\text{ков.}}^{\text{O}}$ Å	$r_{\text{w}}^{\text{O}}$ Å	$I_1$ , кДж/моль	ЭО
O	1,40	0,66	1,40	314	3,5
S	1,84	1,04	1,85	239	2,5
Se	1,98	1,17	2,0	225	2,4
Te	2,21	1,37	2,20	208	2,1
Po	(2,3)	-	-	-	2,0

O<sub>2</sub> 1777 г Лавуазье (Шееле, Пристли)

O<sub>3</sub> 1840 г Шёнбейн

O<sub>2</sub> 1848 г Фарадей (парамагнетизм)

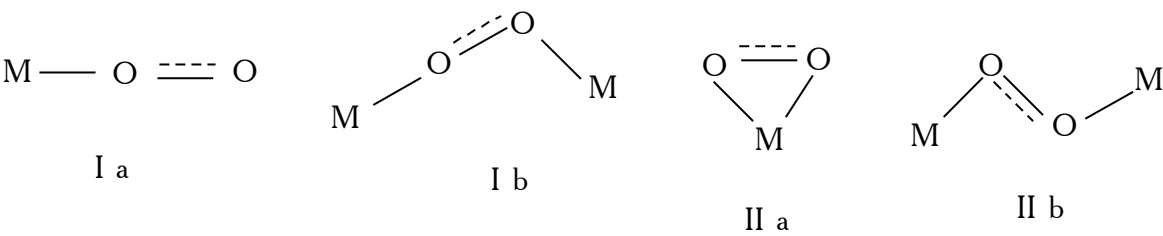
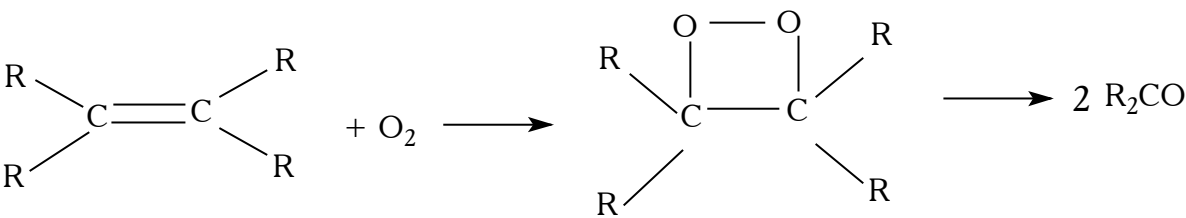
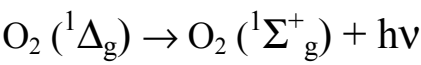
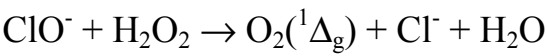
O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>) 1931 г Чилде, Мекке

O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) 1934 г Герцберг

Табл.2. Свойства двухатомных фрагментов кислорода.

Фрагмент	Кратность связи	Длина связи l <sub>O</sub> $^{\text{O}}$ Å	E <sub>св.</sub> , кДж/моль	Пример соединений
O <sub>2</sub>	2,5	1,123	625	O <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>
O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> )	2	1,207	490	O <sub>2</sub> (газ)
O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )	2	1,210	396	O <sub>2</sub> (газ)
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,5	1,25	-	KO <sub>2</sub>
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1	1,49	204	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
-O-O-	1	1,453	213	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

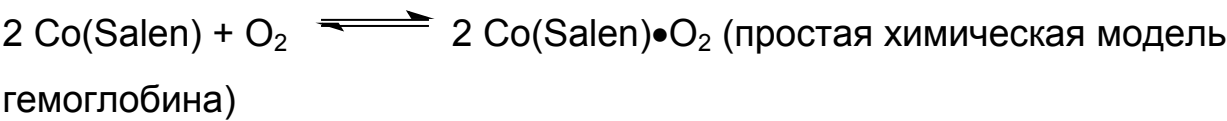
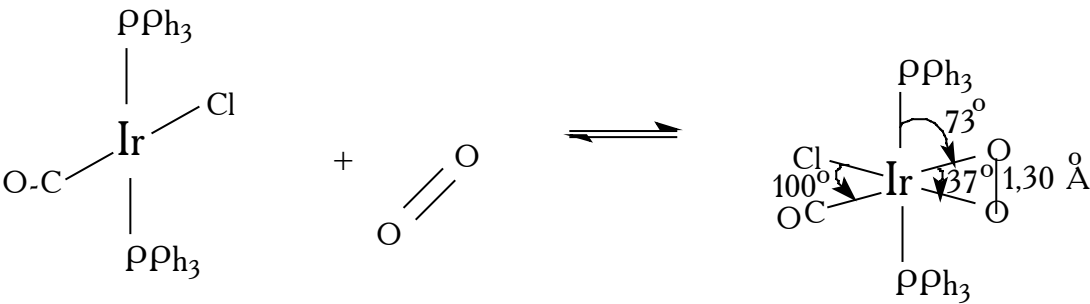
Координационные числа кислорода 1, 2, 3, 4, 5, 6.



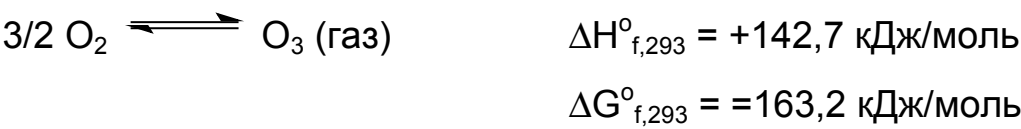
супероксо

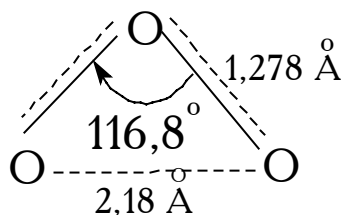
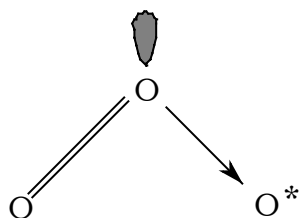
пероксо

		$l_{\text{O-O}}, \overset{\circ}{\text{A}}$	$\nu_{\text{O-O}}, \text{cm}^{-1}$
I a	1:1	1,25 - 1,35	1130 - 1195
I b	1:2	1,26 - 1,36	1075 - 1122
II a	1:1	1,30 - 1,55	800 - 932
II b	1:2	1,44 - 1,49	790 - 884

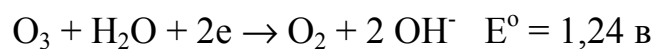
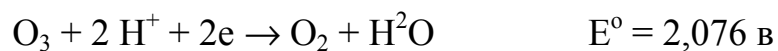


Озон (пахнущий греч.)  $\text{O}_3$ .





$$\mu = 0,54 \text{ D}$$

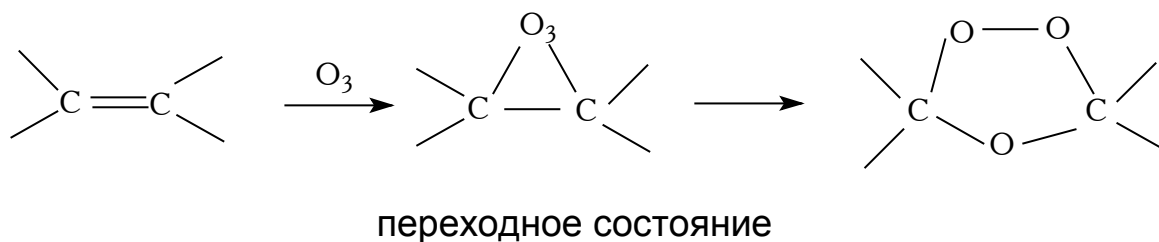
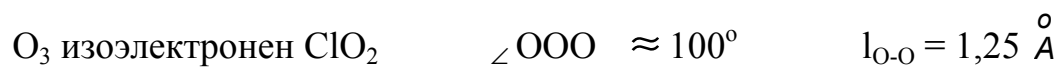
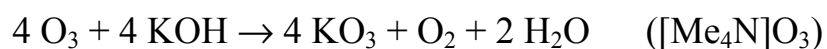
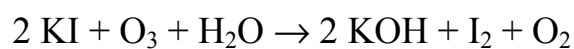
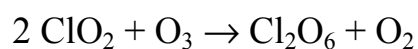
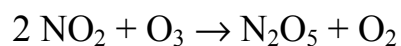


Концентрация NaOH                      время полураспада при 25 °C

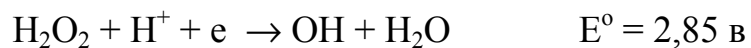
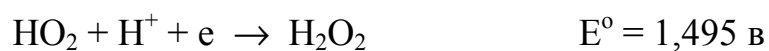
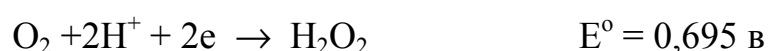
1 М    2 мин

5 М    40 мин

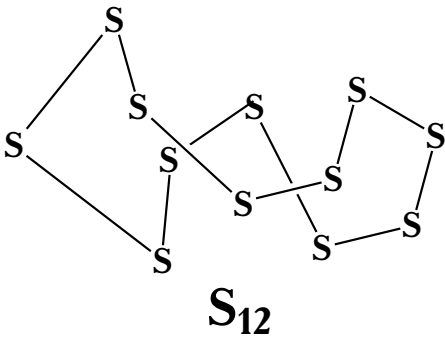
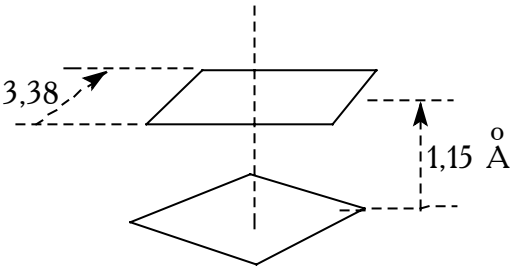
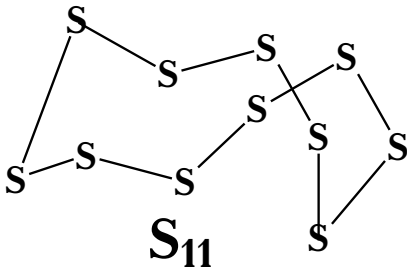
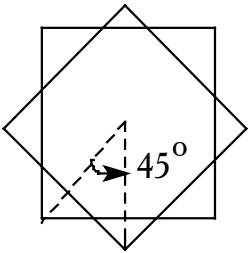
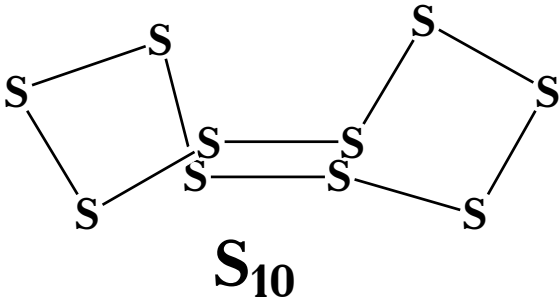
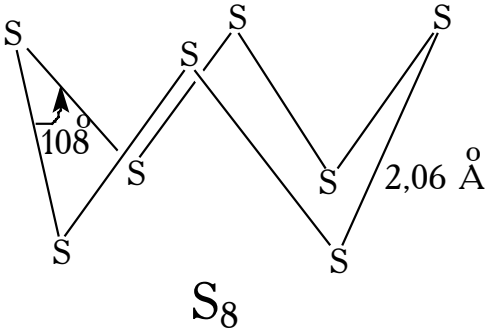
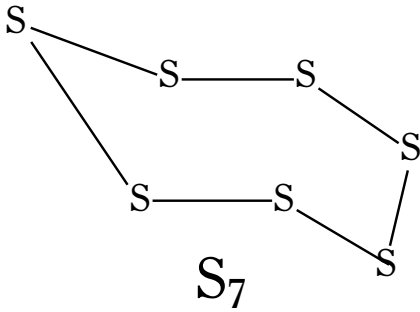
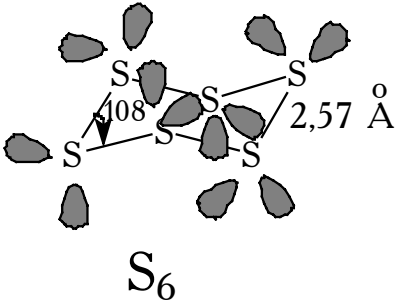
20 М    83 часа



Кислая среда (pH=0).



Л5. Молекулярное строение серы (селена, теллура).



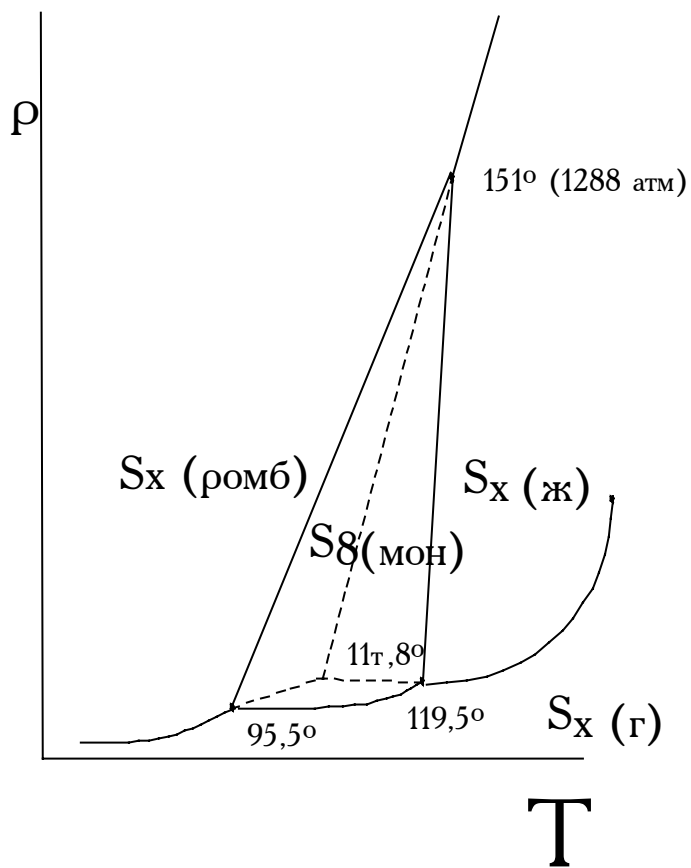
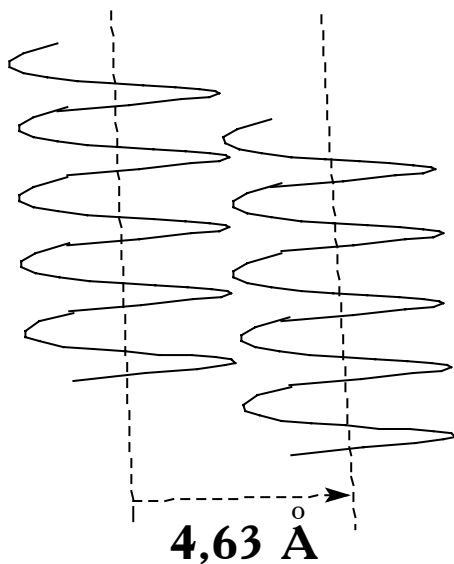


Рис.1. Схематическая P - T диаграмма серы.



3 витка - 10 атомов S  $l_{S-S} = 2,07 \text{ Å}$

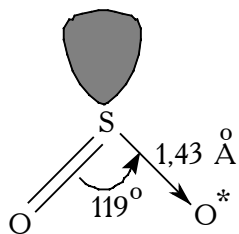
$\angle SSS = 106^\circ$  (пластическая сера)

$l_{Se-Se} = 2,37 \text{ Å}$   $\angle SeSeSe = 103^\circ$   $l_{Te-}$

$l_{Te-} = 2,385 \text{ Å}$   $\angle TeTeTe = 103,2^\circ$   $Se_8$

$l_{Se-Se} = 2,33 \text{ Å}$   $\angle SeSeSe = 106^\circ$

(S<sub>2</sub>O) (S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) SO<sub>2</sub> SO<sub>3</sub>



Оксид серы (IV), диоксид серы,

двуокись серы.  $t_{пл.} = -75,5^\circ \text{C}$   $t_{кип.} = -10$

$^\circ \text{C}$   $\mu = 1,67 \text{ D}$  (газ) Растворимость в

воде:  $s = 22,8^\circ$ ;  $s = 11,5^{20}$ .

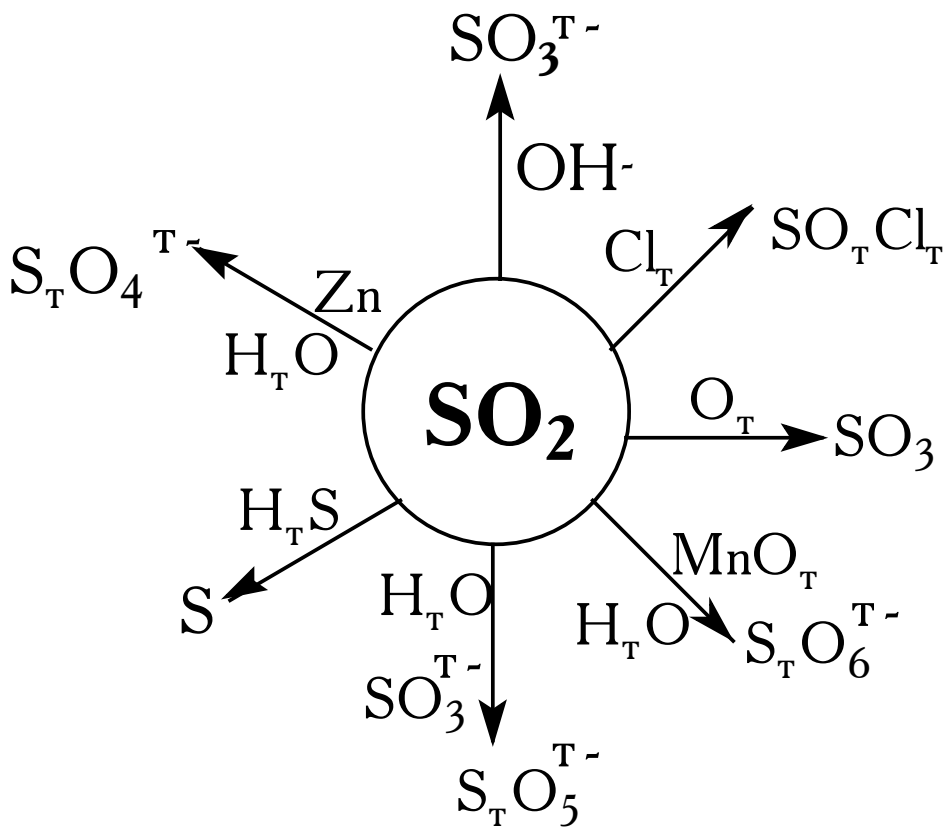


Табл.1. Строение диоксидов ЭО2.

ЭО <sub>2</sub>	Координационное число	Тип структуры
SO <sub>2</sub>	2	молекулярная
SeO <sub>2</sub>	3	цепочечная
TeO <sub>2</sub>	4	слоистая или трехмерная
PoO <sub>2</sub>	8	трехмерная (тип CaF <sub>2</sub> )

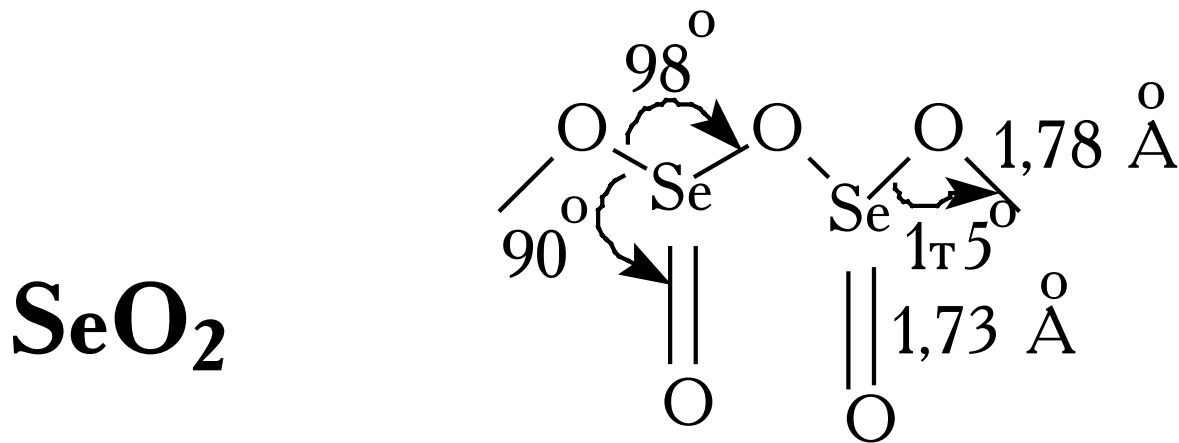
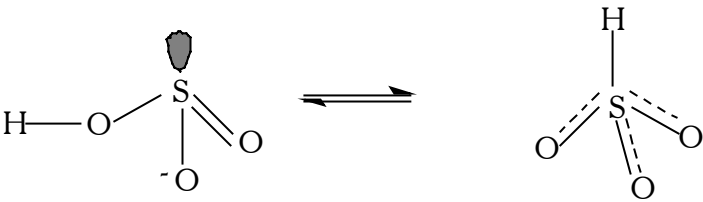


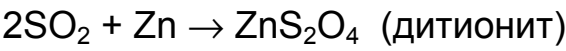
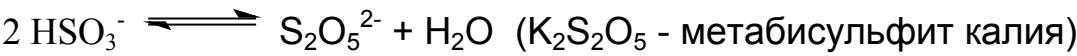


Табл. 2. Свойства H<sub>2</sub>ЭO<sub>3</sub>.

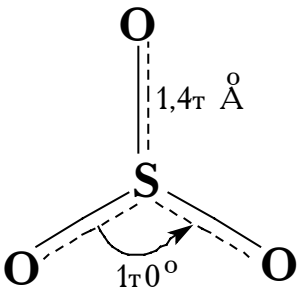
H <sub>2</sub> ЭO <sub>3</sub>		pK	
	S	Se	Te
H <sub>2</sub> ЭO <sub>3</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + HЭO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,9	2,6	2,7
HЭO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ H <sup>+</sup> + ЭO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,7	8,3	8,0



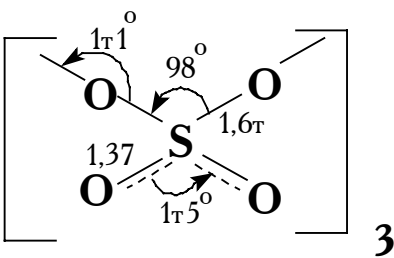
Примеры реакций с участием SH-формы гидросульфит-иона:



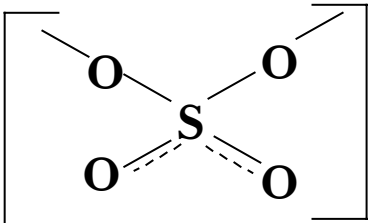
ЭO<sub>3</sub>



α-SO<sub>3</sub> (газ)



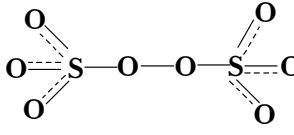
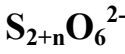
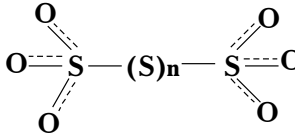
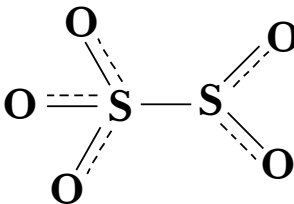
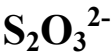
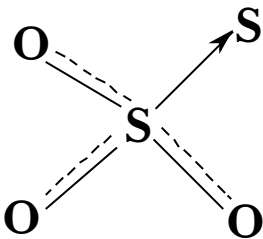
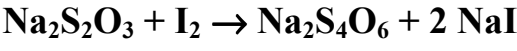
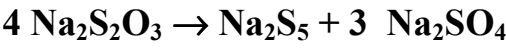
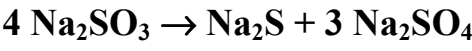
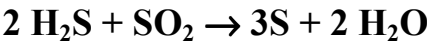
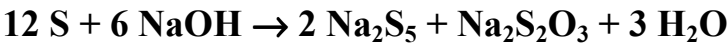
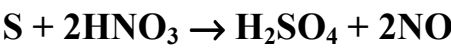
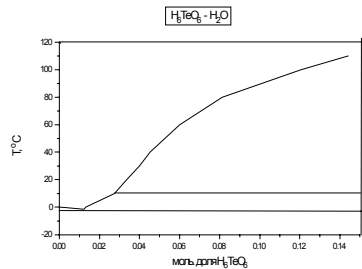
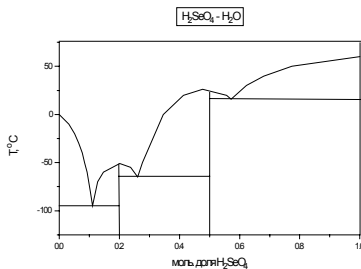
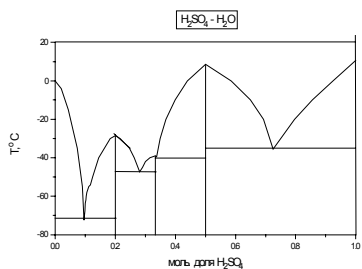
β-SO<sub>3</sub> (жидкость)



γ-SO<sub>3</sub> (твердое)

H<sub>2</sub>ЭO<sub>4</sub> (H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>)

pK	S	Se	Te
H <sub>2</sub> ЭO <sub>4</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + HЭO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-3,0	-1,0	7,7
HЭO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ⇌ H <sup>+</sup> + ЭO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,92	2,0	11,2



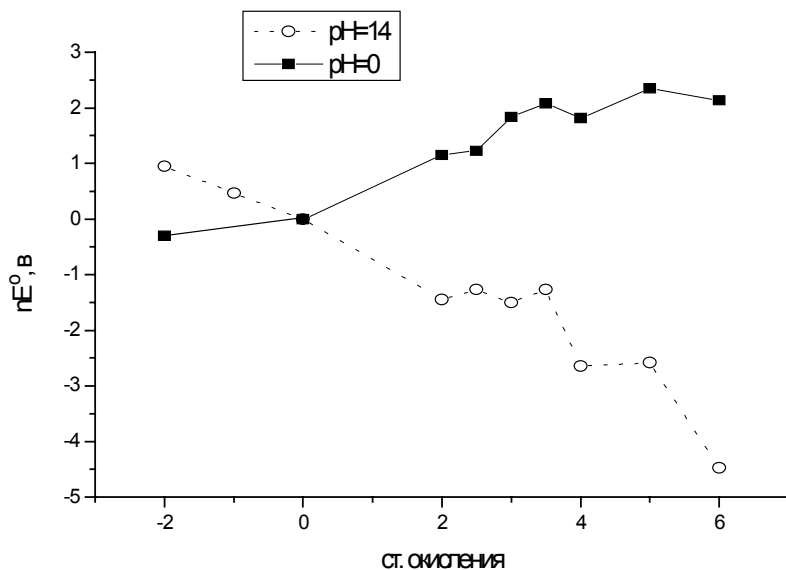


Рис.2. Диаграмма Фроста серы.

Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр.297-328.
2. Некрасов Б.В., “Основы общей химии”, М., “Химия”, т.1, 1973, стр. 311-364.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.193-219, 374-418.

Дополнительная литература.

- 1.Разумовский С.Д., “Кислород - элементарные формы и свойства”, М., “Химия”, 1979.
2. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 191-216, 239-350, 437-542.

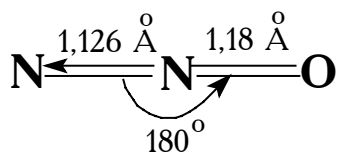
Л6. Кислородные соединения азота.

Табл.1. Свойства оксидов азота.

Соединения	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$S^{\circ}_f,$ Дж/моль•К	$\Delta H^{\circ}_f,$ кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_f,$ кДж/моль	$\mu,$ Д
$N_2O$	-91.0	-88.5	219.9	82	104.1	0.166
$NO$	-163.7	-151.7	210.6	90.25	86.58	0.15
$N_2O_3$	-101	-40 (разл.)	307	83.3	1400.5	-
$NO_2 (N_2O_4)$	-11.2	21	240.2 309.2	33 9.16	51.5 97.83	0.32
$N_2O_5$	-	33 (возг.)	178	-427	1141	-

Оксид азота (I), закись азота.

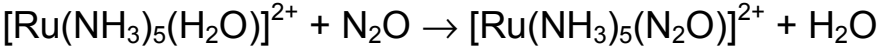
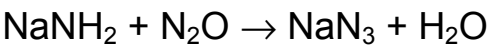
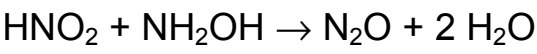
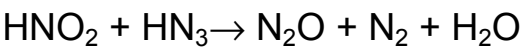
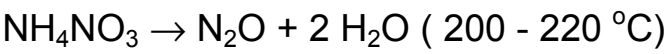
**N<sub>2</sub>O**



изоэлектронна CO<sub>2</sub>

Табл.2. Сравнение свойств N<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>.

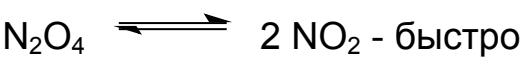
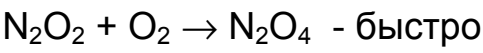
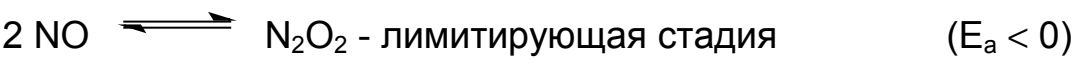
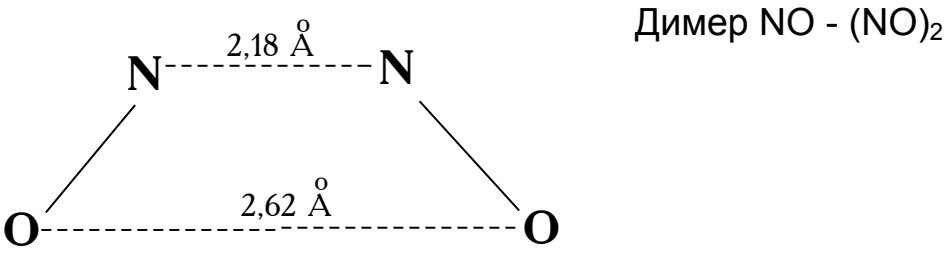
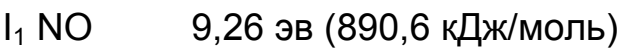
	$T_{пл.},$ $^\circ C$	$T_{кип.},$ $^\circ C$	$T_{крит.}$	$P_{крит.}, атм.$	$d_{крит.},$ г/см <sup>3</sup>	$\Delta H_{пл.},$ кДж/моль	$\Delta H_{возг.},$ кДж/моль	$\mu, Д$
$N_2O$	-91	-88.5	36.43	7.255	0.453	6.52	23.08	0.166
$CO_2$	-56.6	-78 (возг.)	31.0	7.387	0.468	8.37	25.53	0



Оксид азота (II), окись азота.

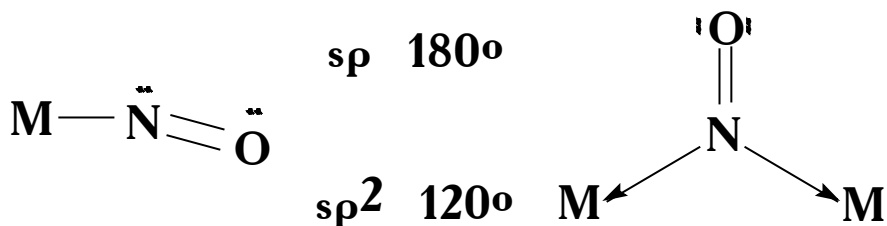
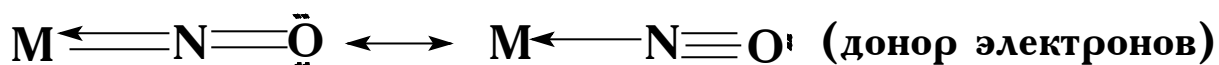
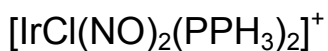
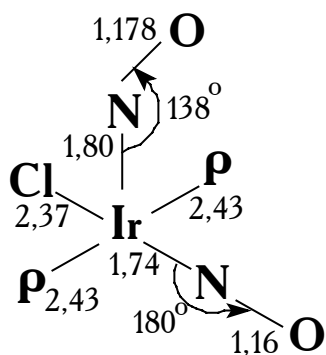
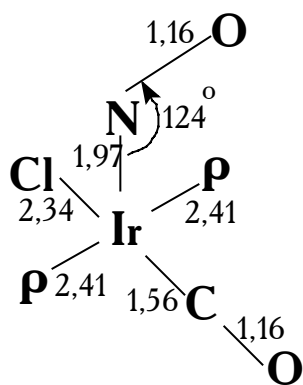


Молекула	кратность	Заселенность		
		$\sigma_{\text{св.}}$	$\pi_x$	$\pi_y$
$\text{N}_2$	3,000	1,00	1,,00	1,00
$\text{NO}$	2,417	0,9820,9660,469		
$\text{NO}^+$	2,929	0,9770,9760,976		
$\text{CO}$	2,760	0,9080,9260,926		

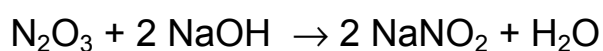
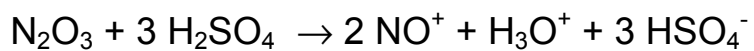
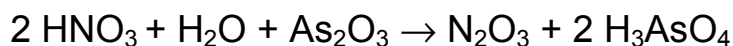
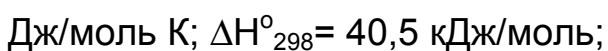
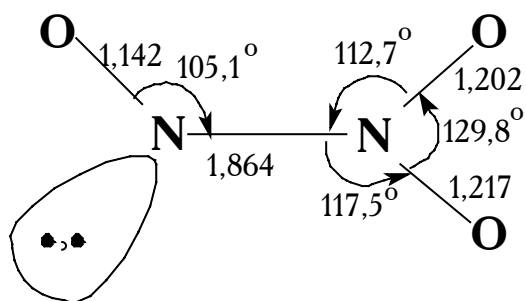


Нитрозильные комплексы.

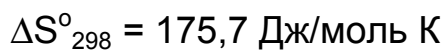
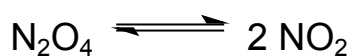




Оксид азота (III), азотистый ангидрид.  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

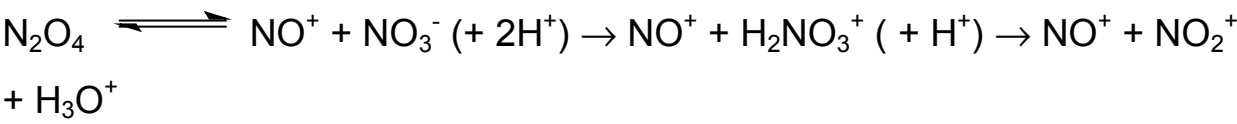
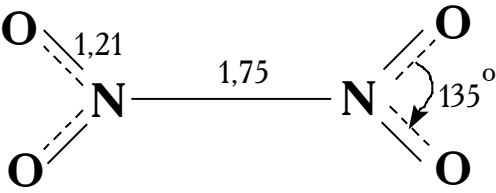
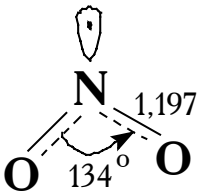


Оксид азота (IV), двуокись азота.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ /



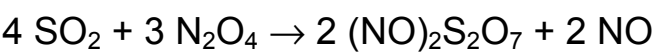
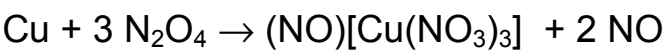
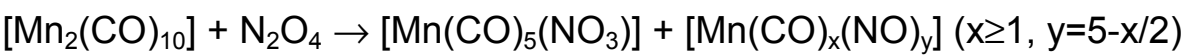
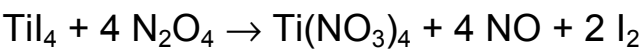
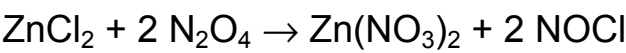
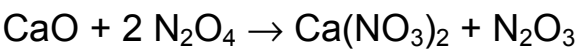
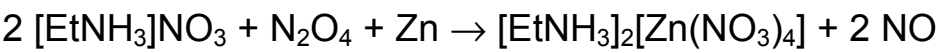
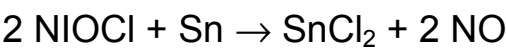
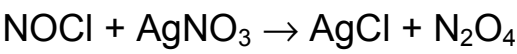
$$\Delta H^{\circ}_{298} = 57,20 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = 4,77 \text{ кДж/моль}$$

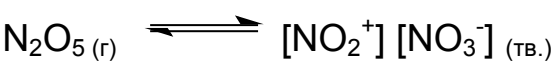


$$\rho (0^\circ\text{C}) \, 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1} ; \xi = 2,42$$

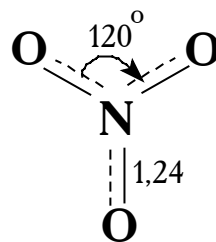
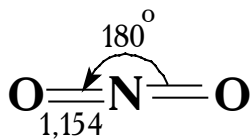
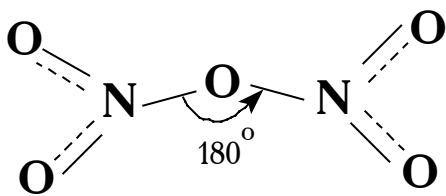
“Нейтрализация”.



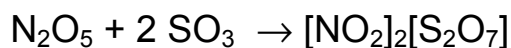
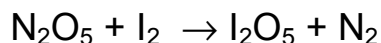
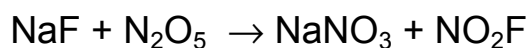
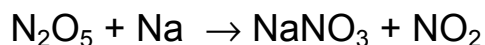
Оксид азота (V), азотный ангидрид.



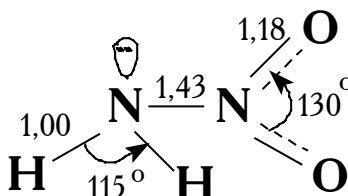
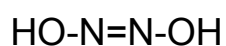
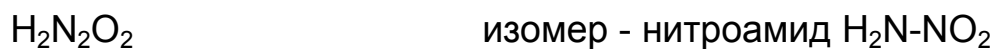
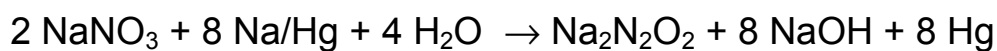
	$\Delta H^{\circ}_{\text{f} \, 298},$ кДж/моль	$S^{\circ}_{\text{f} \, 298},$ Дж/мольК	$\Delta G^{\circ}_{\text{f} \, 298},$ кДж/моль
$\text{N}_2\text{O}_5$ (крист.)	-43,1	178,2	113,8
$\text{N}_2\text{O}_5$ (газ)	11,3	355,6	115.1



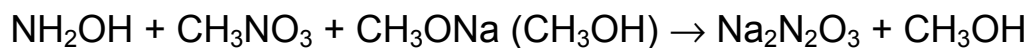
растворы в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ .



Гипонитриты.



$\text{Na}_2\text{ONNO}_2$  ( $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ ) нитрогиддроксомат натрия

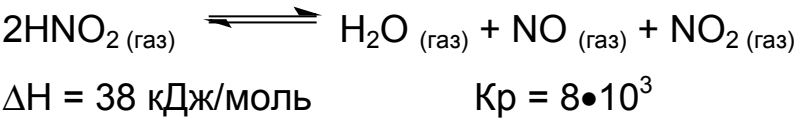
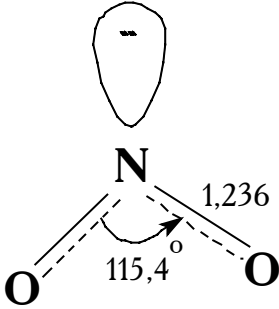
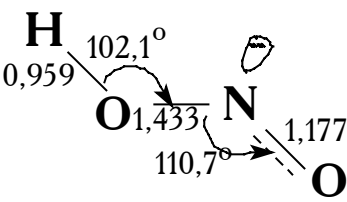


( $\text{H}_2\text{NO}_2$ )  $\text{Na}_2\text{NO}_2$  - (гидроазотистая кислота) соль Энгля

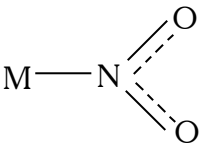




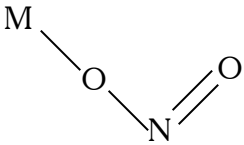
Нитриты, азотистая кислота.



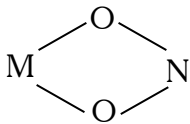
Координация нитрит-ионаю



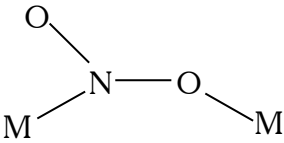
нитро-



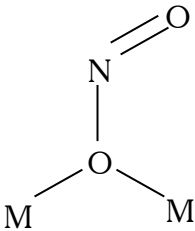
нитрито-



хелатная бидентатная

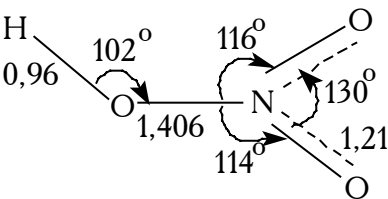


асимметрическая  
бидентатная



μ<sub>2</sub>-O бидентатная

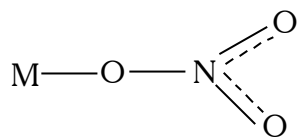
Азотная кислота. Нитраты.



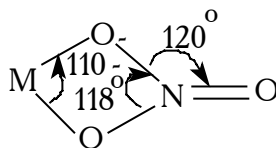
$\rho (20^\circ\text{C}) = 3,72 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

$\xi (14^\circ\text{C}) = 50 \pm 10$

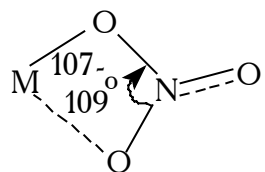
## Типы координации нитрат-иона.



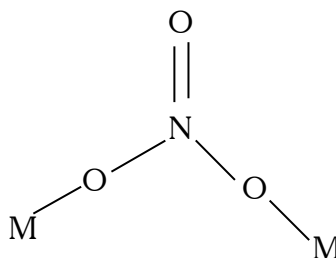
монодентатная



бидентатная островная



асимметричная бидентатная  
островная



$\mu_2$ -O,O' - бидентатная мостиковая

## Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М. “Высшая школа”, 1988, стр.337-347.
2. Некрасов Б.В., “Основы общей химии”, М., “Мир”, 1973, т.1, стр.382 - 436.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, т.2, стр.175-188.

## Дополнительная литература.

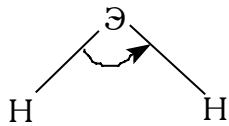
1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 566-589.

Л7. Водородные соединения элементов V - VIIгрупп.

Галогеноводороды.

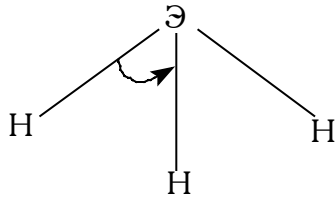
Соединение	$I_{H-X}$	$\mu, D$	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$E_{св.}, кДж/моль$	$\Delta H_f^0, кДж/моль$	$\Delta G_f^0, кДж/моль$	Растворимость, л/100г
HF	0,92	1,9	-92	+19,4	563,5	-271	-272	$\infty$
HCl	1,27	1,08	-112	-84	432	-92,8	-94,8	82,3
HBr	1,41	0,8	-89	-67	366	-34	-53	221
HI	1,60	0,4	-50,8	-35,5	299	+26,6	+1.78	224

H<sub>2</sub>Э

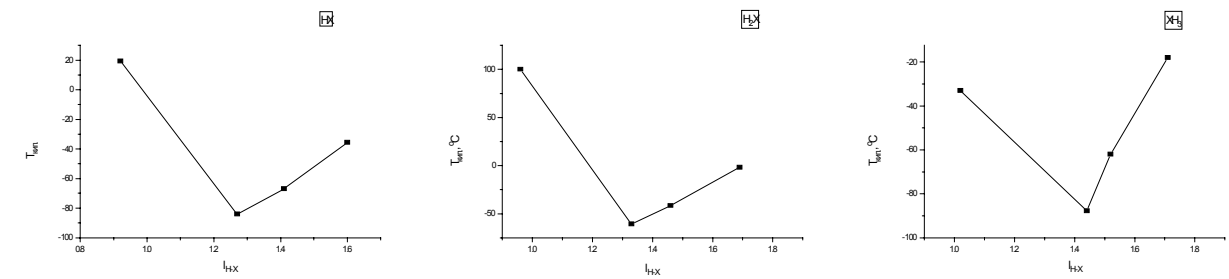


Соединение	$I_{H-X}$	$\angle HЭH, ^\circ$	$\mu, D$	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$\Delta H_f^0, кДж/моль$	$E_{H-Э}, кДж/моль$	$K_a$ (водн. раствор)
H <sub>2</sub> O	0,96	104,5	1,86	0	100	-242	463	$1,8 \cdot 10^{-16}$
H <sub>2</sub> S	1,33	92,2	0,93	-85,6	-60,8	-22,2	276	$1 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub> Se	1,46	91,0	-	-60,4	-41,5	+77,5	276	$1,7 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> Te	1,69	85,9	-	-51	-1.8	+143,2	238	$1 \cdot 10^{-3}$

ЭH<sub>3</sub>



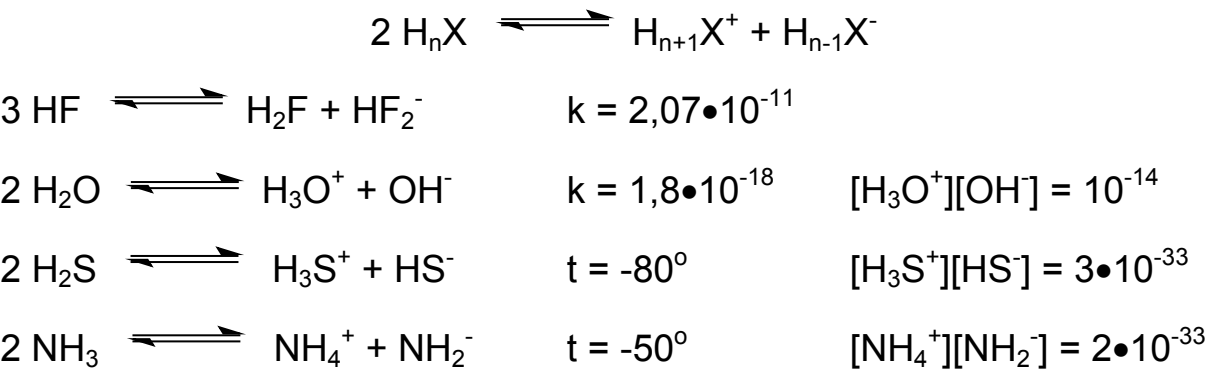
Соеди- нение	I <sub>H-X</sub> ,	∠HЭH,°	μ,D	T <sub>пл.</sub> , °C	T <sub>кип.</sub> , °C	ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup> , кДж/моль	E <sub>H-Э</sub> , кДж/моль
NH <sub>3</sub>	1,02	107,3	1,48	-77,8	-33	-46,2	380
PH <sub>3</sub>	1,44	93,3	0,55	-133,8	-87,7	+5,4	323
AsH <sub>3</sub>	1,52	92	0,17	-116	-62	+66,4	281
SbH <sub>3</sub>	1,71	91	0,04	-88	-18	+145	256



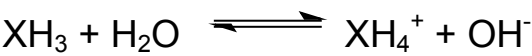
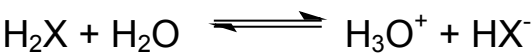
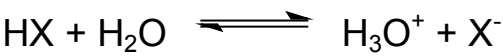
Водородная связь.

I <sub>1</sub> ,кДж/моль				
Li 5,392				
Be 9,323				
B 8,298				
C 11,260				
<b>H 13,599</b>	<b>N 14,534</b>	P 10,487	As 9,82	Sb 8,64
	<b>O 13,618</b>	S 10,360	Se 9,752	Te 9,010
	<b>F 17,423</b>	Cl 12,968	Br 11,84	I 10,451

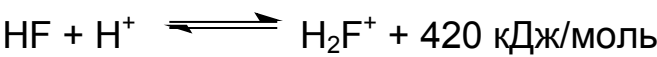
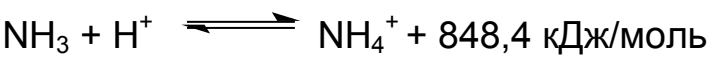
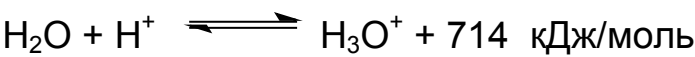
Автопротолиз.



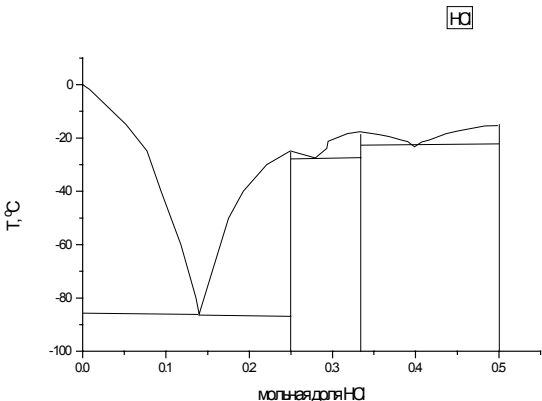
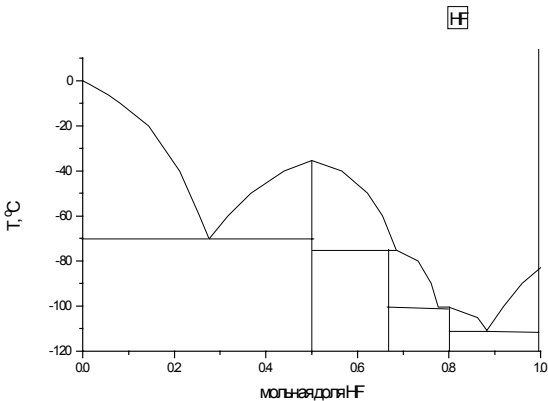
Диссоциация в водном растворе.



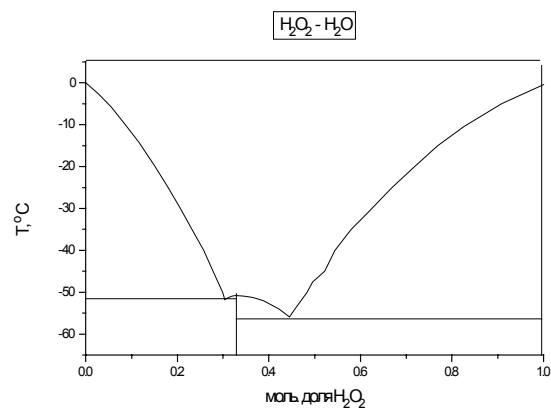
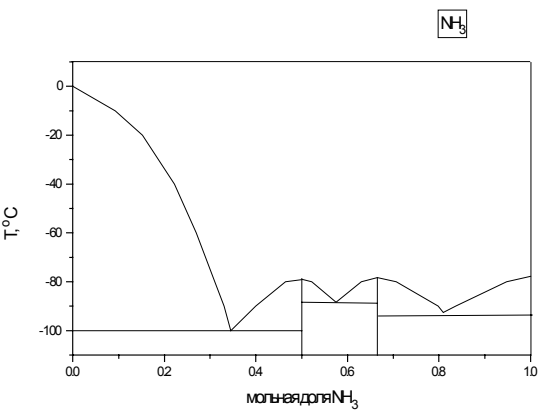
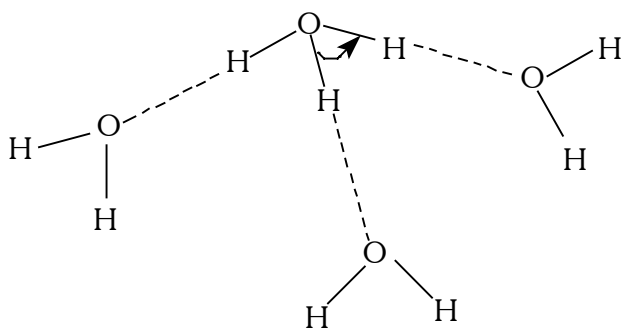
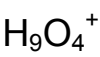
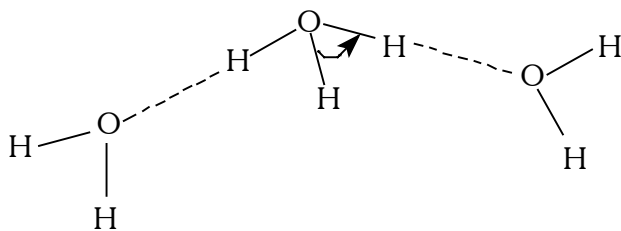
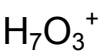
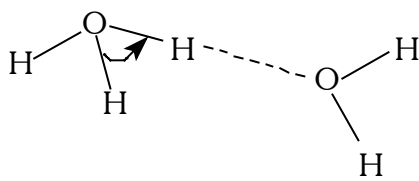
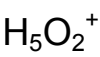
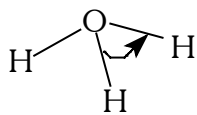
Реакции в газовой фазе.



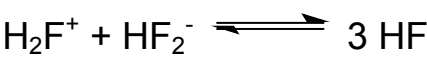
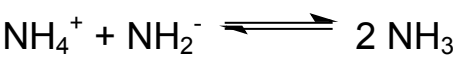
Процесс	$\Delta G^{\circ}_{298}$ ,	кДж/моль		
	HF	HCl	HBr	HI
$\text{H}\Gamma_{\text{p-p}} \rightleftharpoons \text{H}\Gamma_{\text{r}}$	24	-4	-4	-4
$\text{H}\Gamma_{\text{r}} \rightleftharpoons \text{H}_{\text{r}} + \Gamma_{\text{r}}$	537	405	340	269
$\text{H}_{\text{r}} - \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_{\text{r}}^+$	1324	1324	1324	1324
$\Gamma_{\text{r}} + \text{e} \rightleftharpoons \Gamma_{\text{r}}^-$	-349	-368	-344	-316
$\text{H}_{\text{r}}^+ + \Gamma_{\text{r}}^- \rightleftharpoons \text{H}_{\text{p}}^+ + \Gamma_{\text{p}}^-$	-1518	1398	1368	1334
$\Sigma$	18	-41	-52	-61
pK <sub>a</sub>	3,1	-7,1	-9,1	-10,7



Гидраты протона. ( $\angle \text{HOH} \approx 112^\circ$   $l_{\text{O-H}} \approx 0,8$  )



Сопряженные пары.



Соединения со связью Э - Э.

Соединение	I <sub>Н-Э</sub> ,	I <sub>Э-Э</sub> ,	T <sub>пл.</sub> , °C	T <sub>кип.</sub> , °C	ΔG <sub>f</sub> <sup>o</sup> , кДж/моль	pK <sub>в</sub> (a)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,96	1,48	-0,43	152	-120,1	(11,7) (25)
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1,33	2,05	-89,7	71	-	(7,2)
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,02	1,45	2	113,5	149,2	7,9 - 0,3
NH <sub>2</sub> OH	0,95 1,02	1,47	333	-	-17,4	8,03
P <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,44	2,20	-9,9	65,2	-	(26)

Изменение длин связи при протонировании.

Соединение	I <sub>Н-Э</sub> ,	Соединение	I <sub>Н-Э</sub> ,
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,46	(N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) (HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,40
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O	1,446	(N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(HSO <sub>4</sub> )	1,44
N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	1,42	NH <sub>2</sub> OH	1,47
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	1,42	(NH <sub>3</sub> OH)Cl	1,45
N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	1,42	(NH <sub>3</sub> OH)Br	1,45
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	1,45	(NH <sub>3</sub> OH)ClO <sub>4</sub>	1,41

Значение двугранного угла НОО/ООН для Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>.

Соединение	Угол, град	Соединение	Угол, град.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> тв.	90,2	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	180
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> газ	111 - 118	Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	180
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	129	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	101,6
		Rb <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	103,4

# 1Лес8. Окислительно-восстановительные реакции соединений

## элементов V и VI групп.

V группа N, P, As, Sb, Bi

VI группа O, S, Se, Te, Po

pH = 0

+0,80В    +1,07В    +1,00В    +1,59В    +1,77В    -3,09В    -1,26В

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{HN}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+$

+1,41В    +1,28В

$\rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

9 полуреакций (9! 9 + 8 + 7 + 6 + 5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 45 )

окисленная форма	$E^0, \text{ в } (1 \text{ M H}^+)$								
	$\text{NH}_4^+$	$\text{N}_2\text{H}_5^+$	$\text{NH}_3\text{OH}^+$	$\text{HN}_3$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{HNO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$
$\text{NO}_3^-$	+0,88	+0,83	+0,73	+0,10	+1,25	+1,11	+0,96	+0,94	<b>+0,80</b>
$\text{N}_2\text{O}_4$	+0,89	+0,83	+0,71	+1,01	+1,35	+1,02	+1,03	<b>+1,07</b>	
$\text{HNO}_2$	+0,86	+0,78	+0,62	+1,00	+1,45	+1,29	<b>+1,00</b>		
$\text{NO}$	+0,84	+0,73	+0,50	+1,00	+1,69	<b>+1,59</b>			
$\text{N}_2\text{O}$	+0,65	+0,44	-0,05	+0,56	<b>+1,77</b>				
$\text{N}_2$	+0,27	-0,23	-1,87	<b>-3,09</b>					
$\text{HN}_3$	+0,69	+0,34	<b>-1,26</b>						
$\text{NH}_3\text{OH}$	+1,36	<b>+1,41</b>							
$\text{N}_2\text{H}_5^+$	<b>+1,28</b>								

$2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad E^0 = +0,80 \text{ в} \quad \text{pH}/ne = 2$

$4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = +0,96 \text{ в} \quad \text{pH}/ne = 1,33$

$10\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = +0,88 \text{ в} \quad \text{pH}/ne = 1,125$



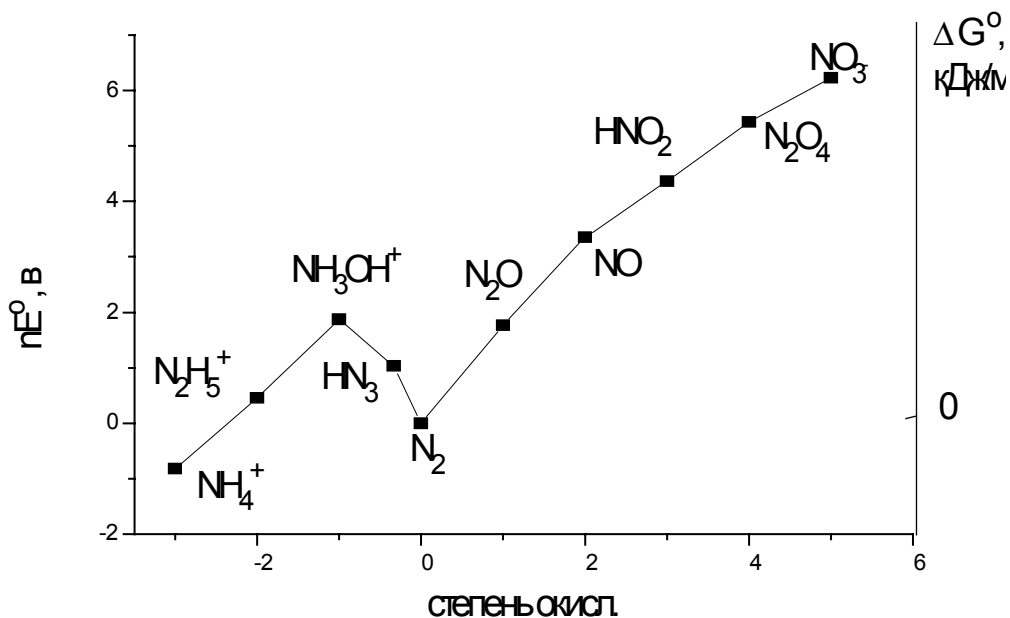
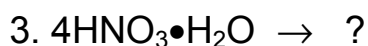
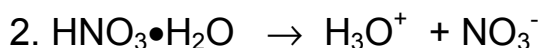
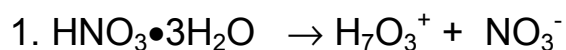
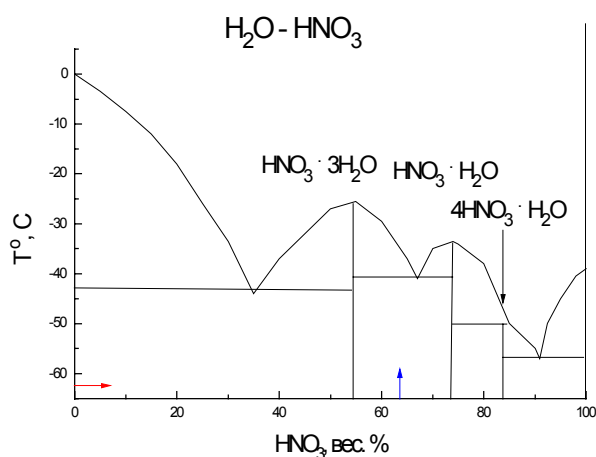
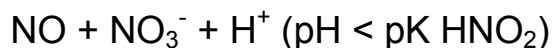
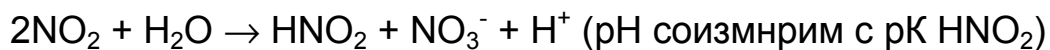
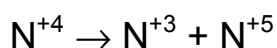


Рис.1. Диаграмма Фроста для азота.

### 1. Неравновесность процессов.

### 2. Окислительно-восстановительное диспропорционирование.



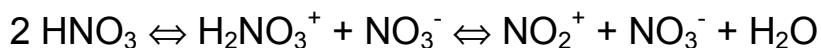
$$T_{\text{пл.}} = -41,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\chi(20^\circ) \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 3,72 \cdot 10^{-2}$$

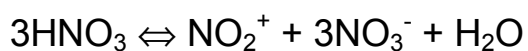
$$\varepsilon(14^\circ) = 50 \pm 10$$

Рис.2. Т - х диаграмма H<sub>2</sub>O - HNO<sub>3</sub>

Составы соединений, свойства HNO<sub>3</sub>.

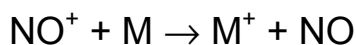
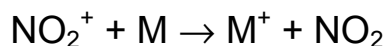


или



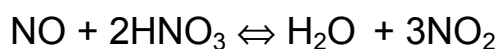
### 3. Участие катионных форм в окислительно-восстановительных

процессах ( $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ). ( Реакции с малоактивными металлами: Cu, Ag, Hg.)



#### **Взаимодействие металлов с $\text{HNO}_3$ .**

1. Водород (как правило) не выделяется: исключение - активные металлы с малым перенапряжением (Mg, Mn).
2. В концентрированной азотной кислоте основной продукт восстановления -  $\text{NO}_2$ :



3. Чем меньше концентрация азотной кислоты, тем выше степень восстановления азота.

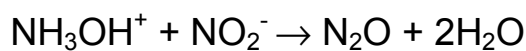
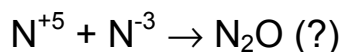
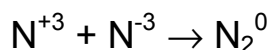
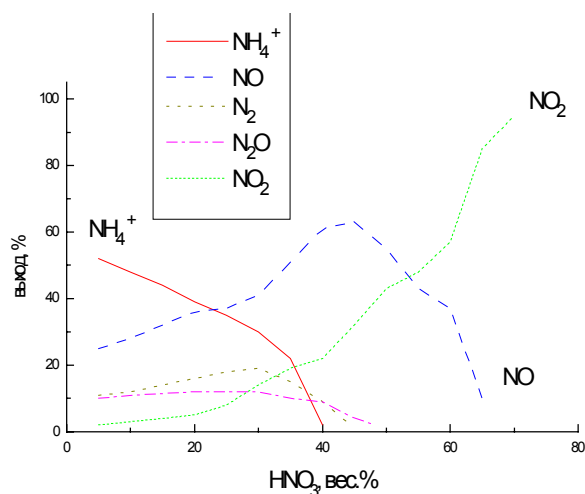
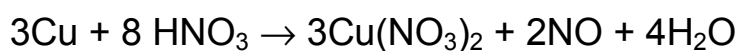
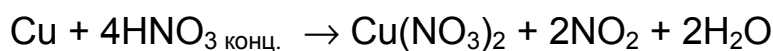


Рис.3. Выход продуктов восстановления (Fe) от концентрации кислоты. Возможные пути образования продуктов восстановления.

Реакции с участием радикалов NO, NO<sub>2</sub>.

4. Малоактивные металлы образуют только NO или NO<sub>2</sub>.



Аналогично для Ag, Hg.

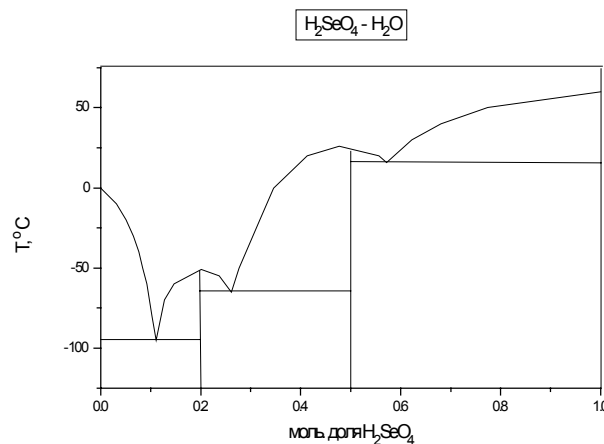
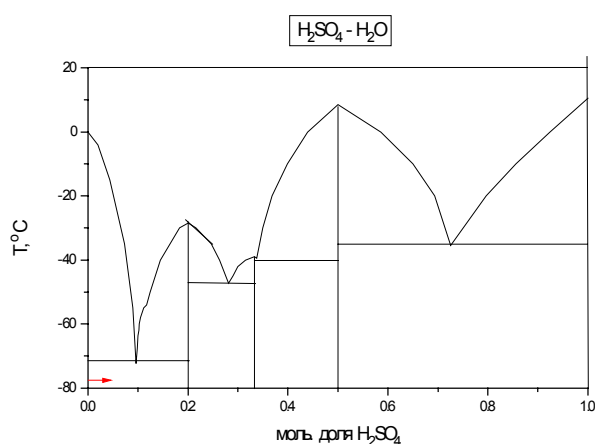
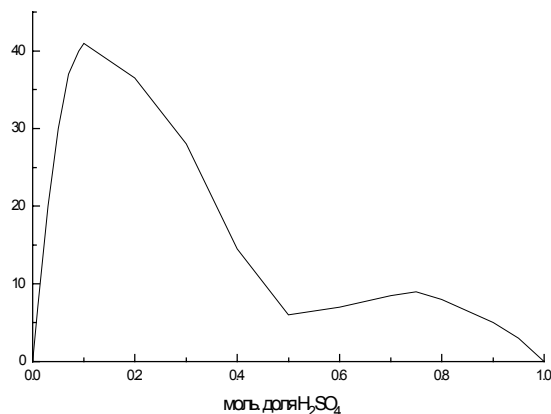
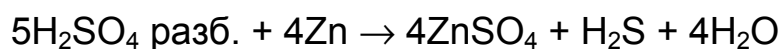
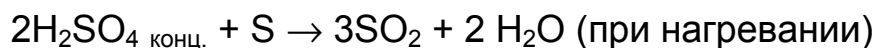
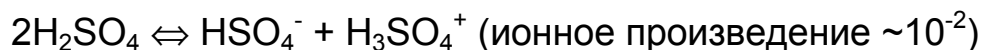


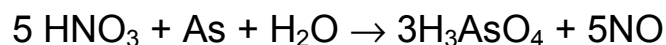
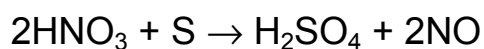
Рис.4. Т - х диаграмма  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  и Рис.5. Т - х диаграмма  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SeO}_4$   
относительная электропроводность  
растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



( $\text{Cu}_7\text{S}_4$  - черный осадок в продуктах реакции)

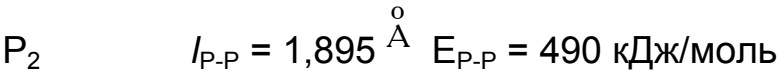
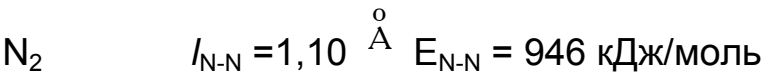


**Взаимодействие  $\text{HNO}_3$  с неметаллами.**



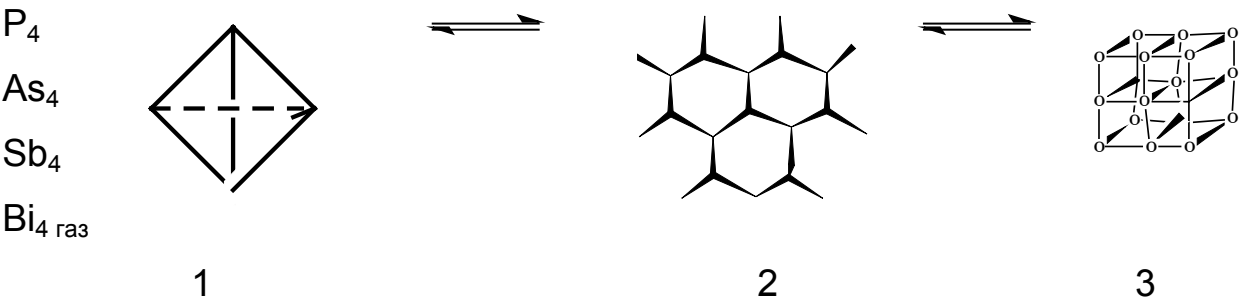
# Л9. Структура и реакционная способность элементов V-ой группы.

Простые вещества.



Энергия ординарной сигма связи

$E_{N-N} \approx 159 - 296 \text{ кДж/моль}; E_{P-P} = 200 \text{ кДж/моль}$

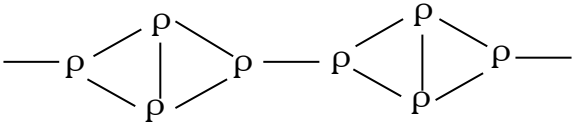


$1) I_{P-P} = 2,25 \overset{\circ}{\text{Å}}$ 
 $I_{As-As} = 2,44 \overset{\circ}{\text{Å}}$

$\alpha, \beta P_4 \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = -15,9 \text{ кДж/моль}, T_{\alpha \rightarrow \beta} = -76,9 \text{ }^\circ\text{C}$

красный фосфор:  $P_4 (270-300 \text{ }^\circ) \rightarrow$

$d = 2,16 \text{ г/см}^3$



Р моноклинный  $d = 2,35 \text{ г/см}^3$

черный: орторомбический  $d = 2,69 \text{ г/см}^3$

ромбический  $d = 3,56 \text{ г/см}^3$

кубический  $d = 3,88 \text{ г/см}^3$

Слоевые модификации

	$r_1, \overset{\circ}{\text{Å}}$	$r_2, \overset{\circ}{\text{Å}}$	$r_1/r_2$	$\angle \text{ЭЭЭ}, ^\circ$
Р черный	2,231	3,32	1,499	96,3/102
$\alpha$ -As	2,517	3,12	1,24	96,7
$\beta$ -As	2,908	3,355	1,153	96,6
$\alpha$ -Bi	3,072	3,529	1,149	95,5

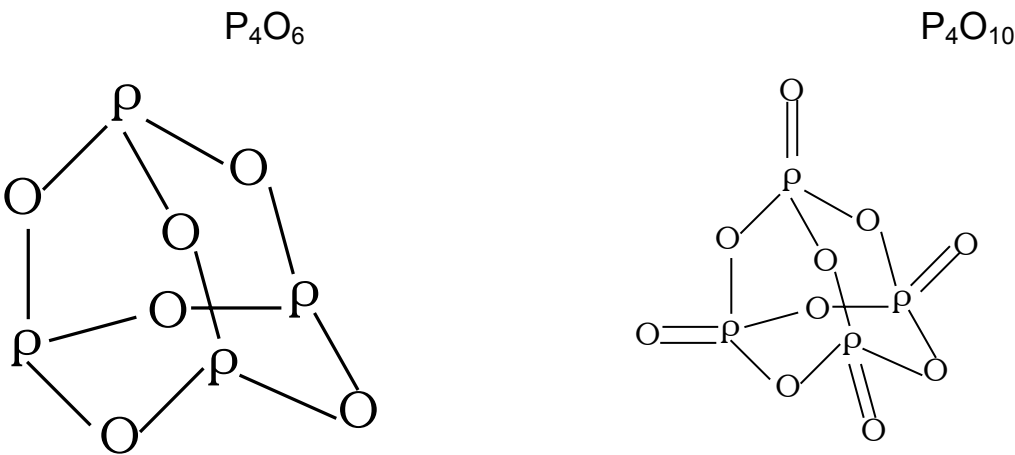
Кубические модификации.

	$\overset{\circ}{\text{A}}$ $l_{\text{Э-Э}},$
P	2,38
As	?
Sb	2,97
Bi	3,8 (3,29) при высоком давлении

Оксиды.

$\text{Э}_2\text{O}_3$					$\text{Э}_2\text{O}_5$	
$\text{P}_4\text{O}_6$	$\text{P}_4\text{O}_7$	$\text{P}_4\text{O}_8$	$\text{P}_4\text{O}_9$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$(\text{P}_2\text{O}_5)$	
$\text{As}_4\text{O}_6$				$\text{As}_2\text{O}_5$		
$\text{Sb}_4\text{O}_6$				$\text{Sb}_2\text{O}_5$		
$\alpha,\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$						

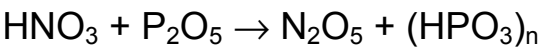
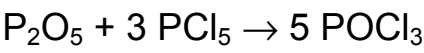
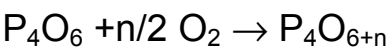
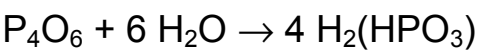
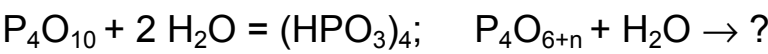
Оксиды фосфора.



Строение  $\text{P}_4\text{O}_{6+n}$ .

	$\text{P}_4\text{O}_6$	$\text{P}_4\text{O}_7$	$\text{P}_4\text{O}_8$	$\text{P}_4\text{O}_9$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$
Симметрия	43m	3m	2m	3m	43m
$ \text{P}^{\text{III}}\text{-O-P}^{\text{V}} $	-	1.68	1.67	1.68	-
$ \text{P}^{\text{III}}\text{-O-P}^{\text{III}} $	1.64	1.64	1.63	-	-
$ \text{P}^{\text{V}}\text{-O-P}^{\text{V}} $	-	- 1.60	1.59		1.60
$ \text{P}^{\text{V}}\text{-O-P}^{\text{III}} $	-	1.59	1.58	1.60	-
$ \text{P}^{\text{V}}\text{-O}_{\text{конц.}} $	-	1.44	1.41	1.42	1.43

$\angle O_k-P^V-O$	-	115	115	117	117
$\angle O_M-P^V-O_M$	-	103	103	102	102
$\angle O_M-P^{III}-O_M$	100	99	98	97	-
$\angle P^V-O_M-P^V$	-	-	121	123	124
$\angle P^V-O_M-P^{III}$	-	124	124	127	-
$\angle P^{III}-O_M-P^{III}$	126	126	128	130	-



Строение пентаооксида фосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

1. Молекулярное P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

2. Слоистое (PO<sub>4</sub> - 3 связи): / P-O = 1,56, 1,49 <sup>o</sup>Å , ∠POP = 145<sup>o</sup>.

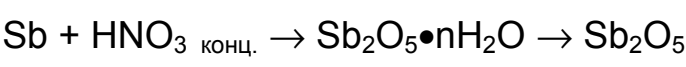
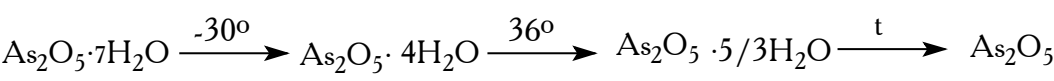
3. Каркасное (10 PO<sub>4</sub> - 3 связи).

4. Стеклообразное.

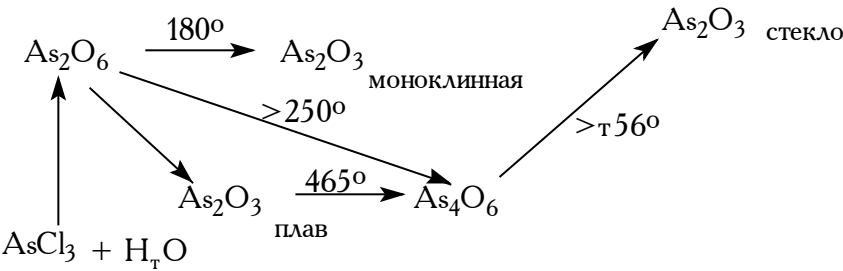
Строение Э<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.

Э <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Э - O <sub>М</sub>	Э - O <sub>конц.</sub>	∠ЭОЭ	∠ОЭО
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	1.604	1.429	124	102, 117
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	1.78	-	128	99
Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	2.00	-	129	98

Способы получения высших оксидов.

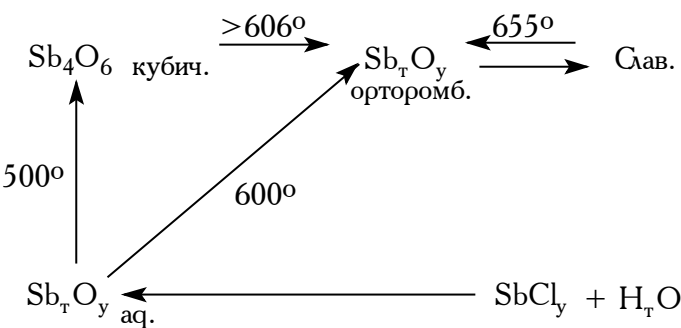


Получение и превращения As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



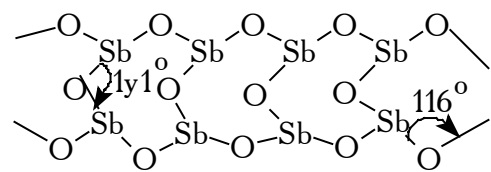
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> моноклинный / As - O = 1,97 Å, ∠OAsO = 95,5°

Получение и превращения Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

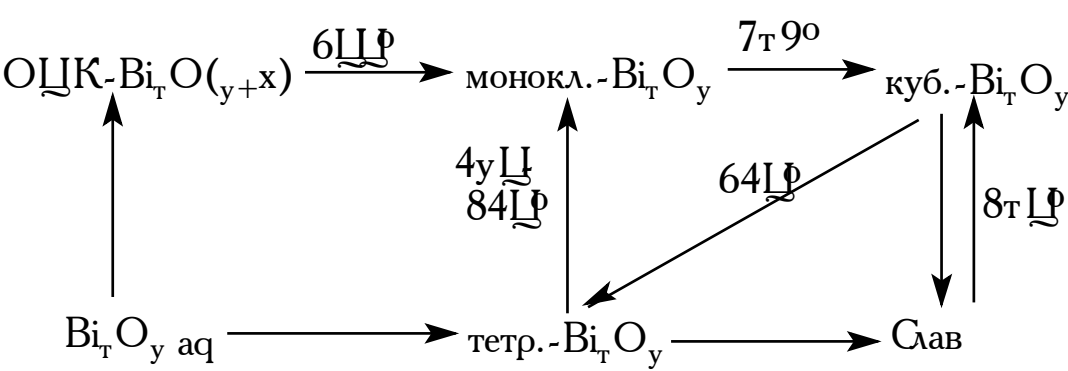


Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> орторомбический

Sb - O = 2,01 Å  
∠OsbO = 80, 92, 98°  
∠SbOSb = 116°, 131°.



Получение и превращения Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



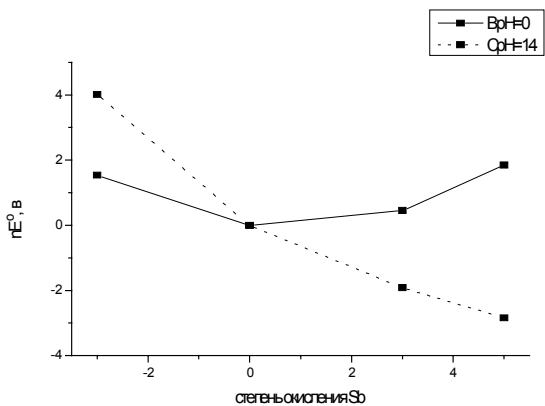
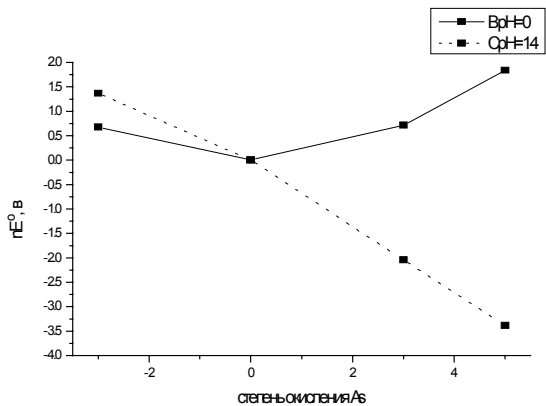
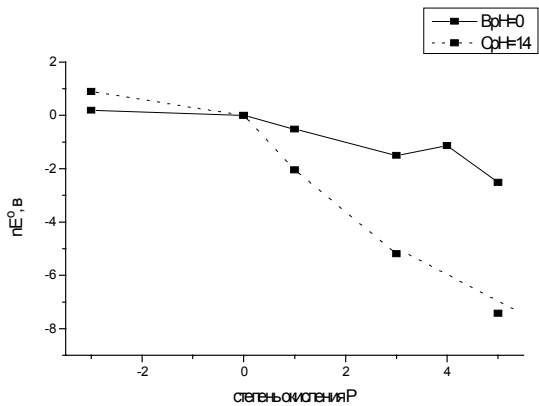
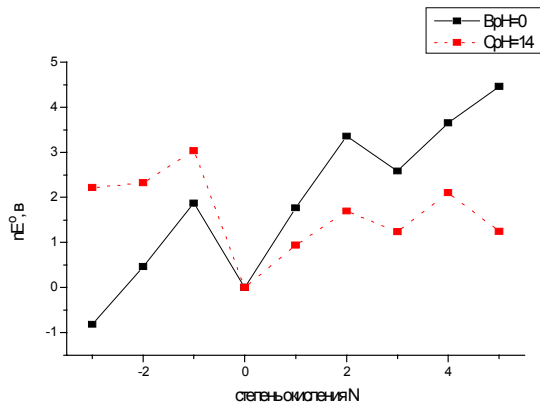
Моноклинная модификация  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  : кч Bi =5, 2,13 -2,6 Å

6 2,8 Å

Тетрагональная модификация  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Объемноцентрированная кубическая модификация  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (BO<sub>5</sub>E)

Кубическая модификация  $\sigma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .



Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр.347-371.
2. Некрасов
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.337-374.

Дополнительная литература.

1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 602-686.



**Л10. Кислородные кислоты фосфора.**

Координационное число (к.ч.) фосфора =4.

Связи: 1) P -O -(H) -σ, ковалентная, полярная.

2) P=O            σ, π, ковалентная, полярная

3) P -H            σ, ковалентная, неполярная.

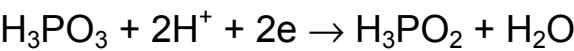
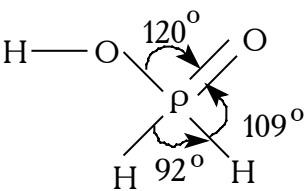
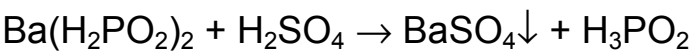
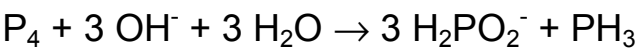
4) P -O - P      σ, полярная.

5) P - P            σ, ковалентная, неполярная.

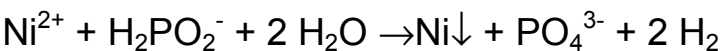
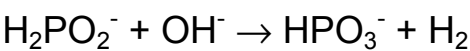
Табл.1. Состав и свойства кислородных кислот.

Состав	основность	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	T <sub>пл.</sub> , °C
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	1	1,1	-	-	-	26,5
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	2	1,29	6,74	-	-	73 -74
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4	2,22	2,82	7,27	10,03	73 (дигид)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3	2,15	7,10	12,3	-	42
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4	0,85	1,96	6,68	9,38	54

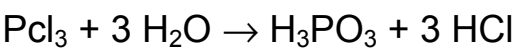
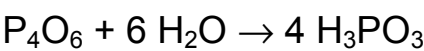
Фосфорноватистая кислота (соли - гипофосфиты).

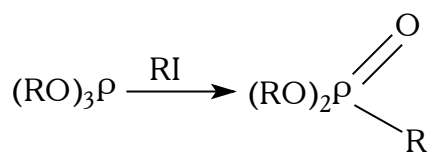
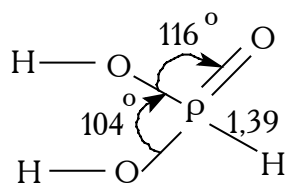


$E^0 = 0,59 \text{ в}$

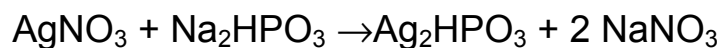


Фосфористая кислота ( соли - фосфиты).

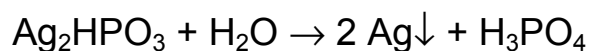




перегруппировка Арбузова

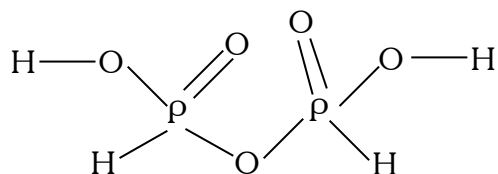


коричневый (?)



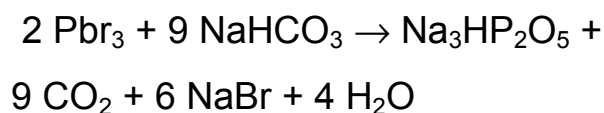
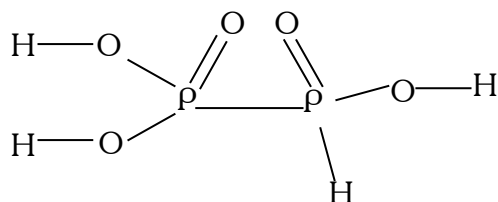
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$  - растворим;  $\text{BaHPO}_3$  - малорастворим

Пирофосфористая кислота ( соли - пирофосфиты).

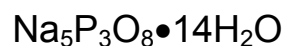


$$\text{p}K_1 = 1,3; \text{p}K_2 = 6,7$$

Дифосфористая кислота :  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ .



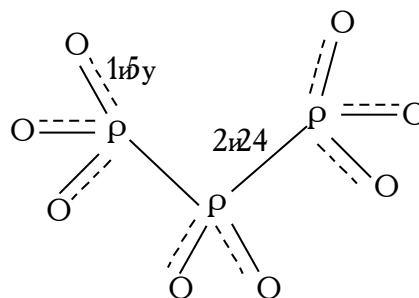
Трифосфористая кислота :  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_8$ .



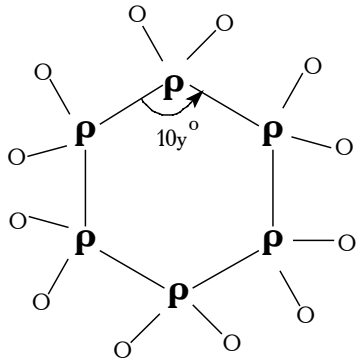
степень окисления фосфора:

2 - +3

1 - +2



Гексафосфористая кислота  $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{12}$ .



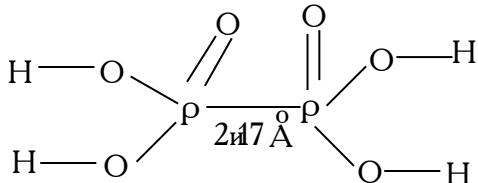
P - P 2,2 Å,

конформация - кресло  
( $\text{P}_6$ )

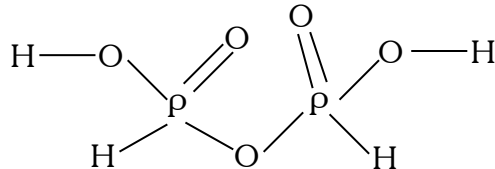
$\text{P}_{\text{крас.}} + \text{NaClO} + \text{NaOH}$

$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{12}$  получение  
похоже на синтез  
мелитовой кислоты из  
графита

Фосфорноватая кислота (изофосфорноватая) :  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ .



I

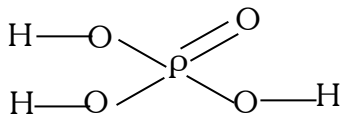


II

I  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (в водном растворе при  $\text{pH} < 0$ )

II  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( в водном растворе)

Ортофосфорная кислота:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  - дигидрофосфаты

$\text{HPO}_4^{2-}$  - гидрофосфаты

$\text{PO}_4^{3-}$  - фосфаты (орто-)

$3 \text{AgNO}_3 + 2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3 \text{NaNO}_3$  (желтый осадок)

$2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (конденсация гидрофосфатов при нагр.)

$x \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow (\text{NaPO}_3)_x + x \text{H}_2\text{O}$  (конденсация дигидрофосфатов )

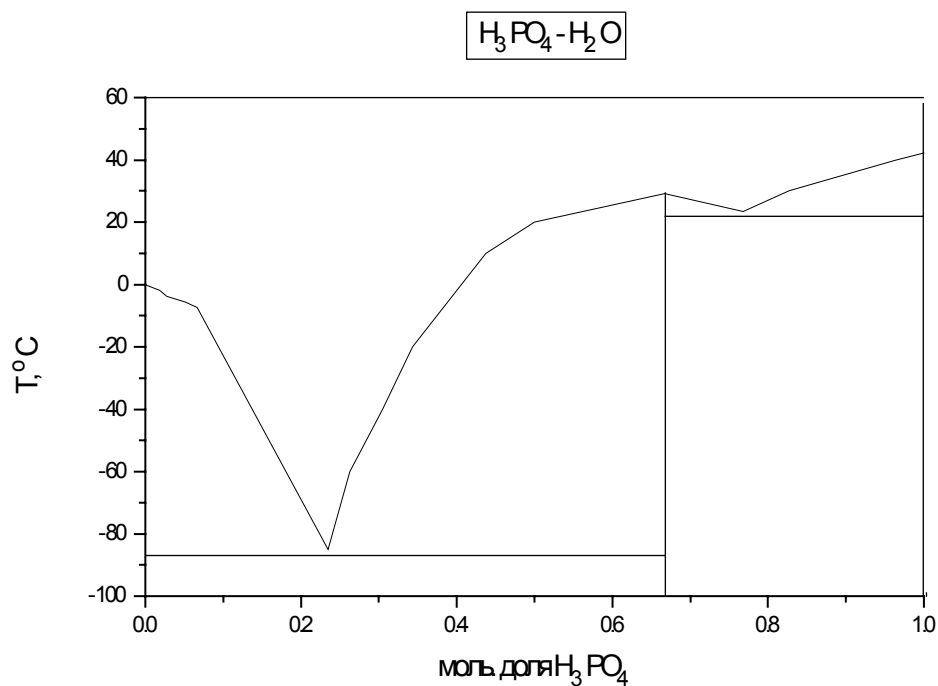
$3 \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 \downarrow + 2 \text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7 + 4 \text{NaNO}_3$  (белый)

$12 \text{MoO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} + 27 \text{H}^+$

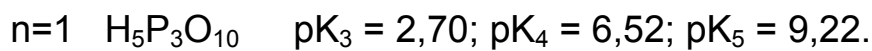
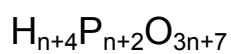
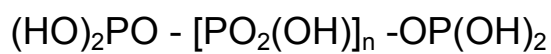
$(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  - желтый осадок - фосформолибдат аммония

$\text{PO}_4$  - центральный тетраэдр

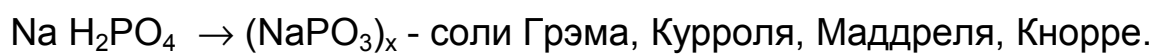
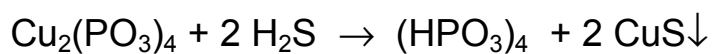
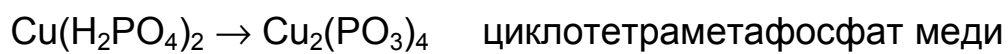
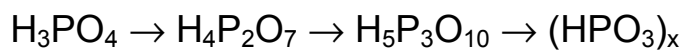
$12 \text{MoO}_6 - (4 \times 3)$



Полифоосфаты.



$n \rightarrow \infty$  - линейная метафосфорная кислота.



Качественные реакции метафосфатов.

Соль	Метод получения	Свойства
Маддреля	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 300-400°	крист. нераств.в-во
Кнорре	1. $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 500-600° 2.Соль Грема 300-400°	раствооримое в-во, нет осадков с $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , осадок с $\text{Ca}^{2+}$ .
$(\text{NaPO}_3)_4$	$\text{CuO} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4$ , 400°. Обмен с $\text{Na}_2\text{S}$ .	Белое растворимое в-во, Осаждается с $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ . Нет осадка с $\text{Ag}^+$ .
Грэма	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ плавление выше 500°, быстрое охлаждение <200°.	Растворимое стекло-образное в-во. Осаждается $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ . Нет осадка с $\text{Ca}^{2+}$ .
Курроля	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ нагревается выше 300°.	Нерастворимое в-во.

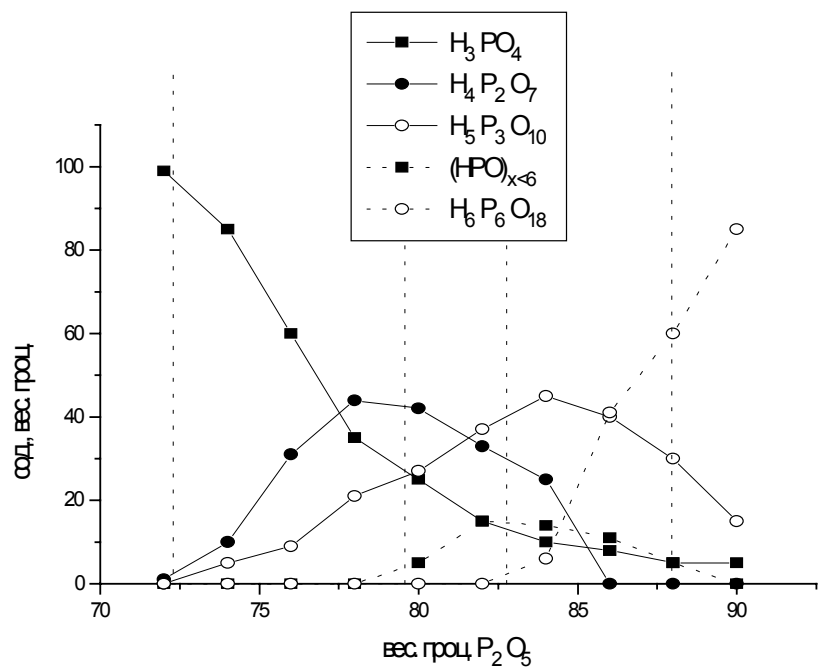


Рис.1. Содержание фосфорных кислот в растворе в зависимости от концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$ . ( Вертикальным пунктироом отмечены составы, соответствующие последовательно  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{HPO}_3$ .)

## Литература.

1. Ф.А.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М. "Мир", 1968, т.2, стр.175-184.
2. Ф.А.Коттон, Дж. Уилкинсон, "Основы неорганической химии", М., "Мир", 1979, стр. 137-145, 334-339, 345-350.

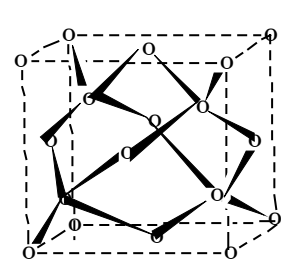
## Дополнительная литература.

1. Ф.Уэллс, "Структурная неорганическая химия", М., "Мир", 1987, т.2, стр.566-589, 620-632,.
2. "Руководство по неорганическому синтезу" под ред. Г.Брауэра, М., "Мир", 1985, т.2, стр. 508-524, 568-587, 623-625, 638-640, 649.

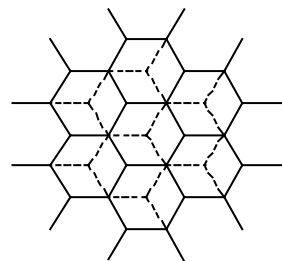
Л. 11. Структура и реакционная способность элементов IV-й группы.

	$ns^2p^2$ ( $2s^2p^2$ - полузаполненный второй уровень)			
конфигурация	$2s^2p^2$	$2s^2p^2$	$2s^2p^2$	$2s^1p^3$
терм	$^3P$	$^1D$	$^1S$	$^5S$
E, кДж/моль	0	121,5258,2402,3		

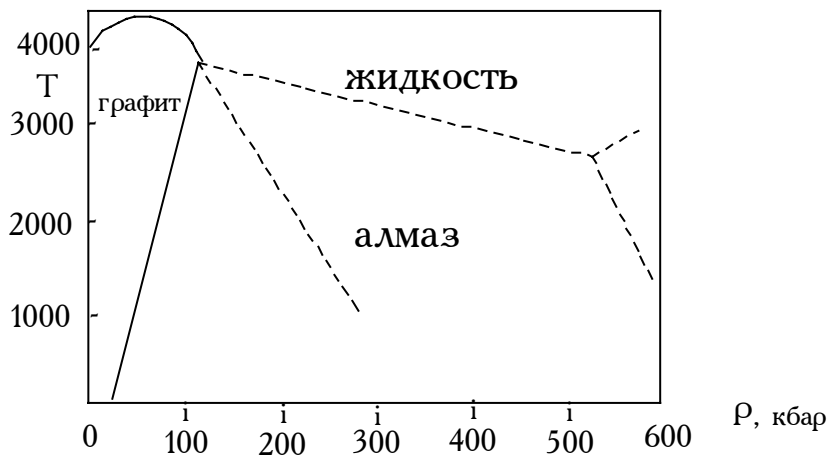
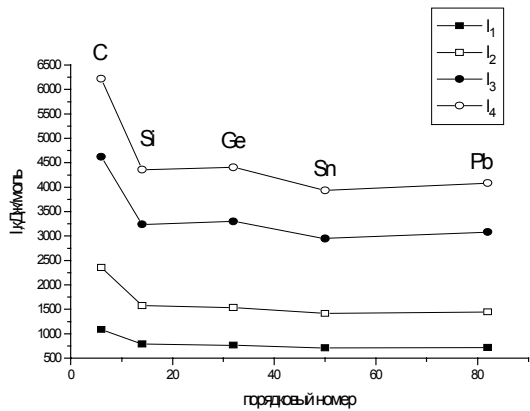
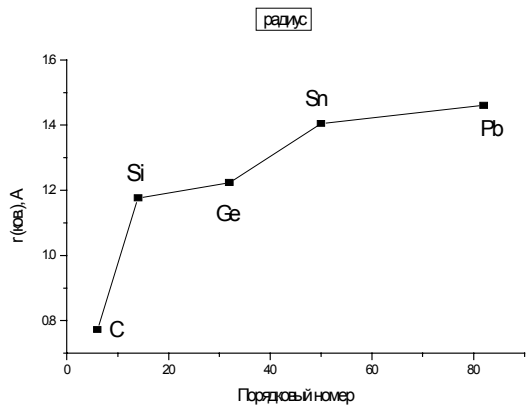
	C	Si	Ge	Sn	Pb
$r_{ков.}$	0.772	1.176	1.223	1.405	1.46
ЭО	25	18	18	18	19
$T_{плав.}, ^\circ C$	4100	1420	945	232	327
$T_{кип.}, ^\circ C$	~5000 субл	3820	2850	2613	1751
$d, г/см^3$	ал.3,514 гр.2,256	2.336 2.905	5.323 6.71	5.769 7.26	11.342
$\Delta H_{пл.},$ кДж/моль	105,0	50.6	36.8	7.07	4.81
$\Delta H_{исп.},$ кДж/моль	710,9	383	328	296	177
$\Delta H_{ат.},$ кДж/моль	716.7	454	383	300.7	195
$\rho, ом^{-1} см^{-1}$	$10^{-14}-10^{-16}$	48	47	$\beta \ 10^{-6}$	$10^{-10}$
$\Delta E_{зап.з.},$ кДж/моль	580	106.8	64.2	$\alpha$ -7,7 $\beta$ -0	0



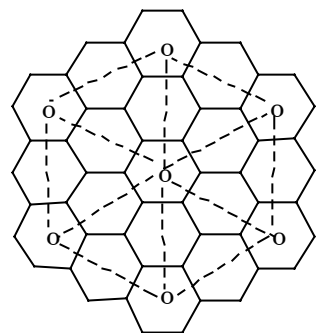
алмаз



графит



### Интеркалированные соединения графита.



Вещество	$\rho$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (90 K)	$\rho$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (285 K)
$\alpha$ - графит	37,7	28,4
$C_8K$	0,768	1,02
$C_{12}K$	0,932	1,15



$K_xC_{60}$        $T_c = 18,0 \pm 0,1 \text{ K}$       J.Inorg.Chem. ,1991, v.30, p.2838

$Rb_xC_{60}$        $T_c = 28,6 \text{ K}$       p.2962

Получение фуллеренов.

$C_{гр.} \rightarrow \text{пар} \rightarrow \text{конденсация} \rightarrow \text{перекристаллизация (разделение } C_{60} \text{ и } C_{70})$ .

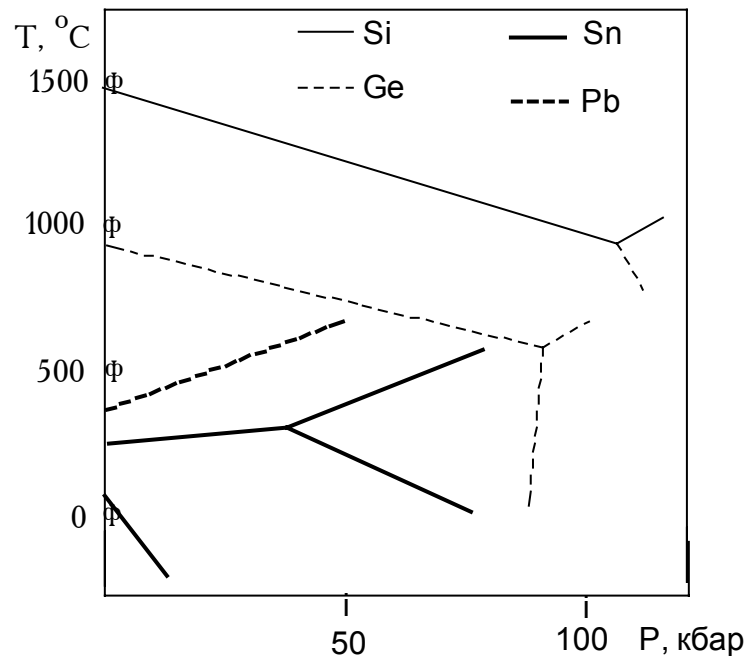


Рис.1. P - T диаграммы высокого давления для простых веществ IV-ой группы.

1. Уменьшение P, T тройной точки ( $C \rightarrow Pb$ ).
2. Уменьшение параметров поля (P, T) алмазоподобной модификации.
3. Увеличение устойчивости металлической фазы.

$C_{алмаз}$  кубический  $\rightarrow$  гексагональный (P, T = ?)

Лансделит  $d_{куб.} = d_{гекс.}$

**Si** 1. кубический

2. тетрагональный (тип белого олова).

**Ge** 1. кубический  $a = 5,6575$

2. тетрагональный (тип белого олова)

**Sn** 1. кубическое ( $\alpha$ -Sn)  $a = 6,4892$

2. о.ц.тетрагональное ( $\beta$ - Sn)  $a = 5,8317$ ,  $c = 3,1813$

**Pb** ГЦК  $a = 4,9502$

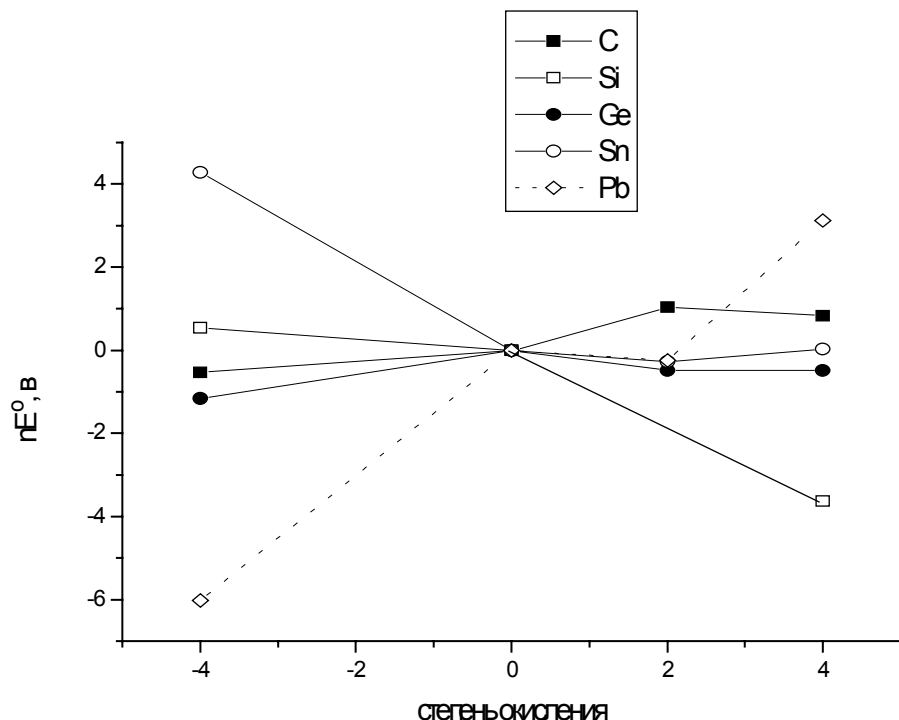
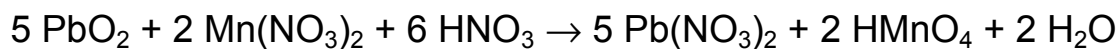
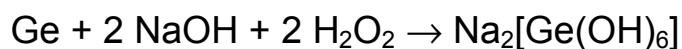
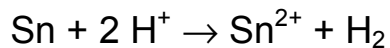
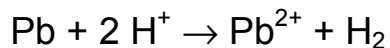
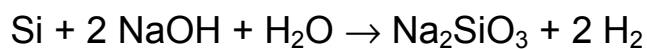


Рис.2. Диаграмма Фроста для элементов IV-ой группы pH=0.

координационные C - 2 ( $\text{sp}$ ); 3 ( $\text{sp}^2$ ); 4 ( $\text{sp}^3$ ); 5, 6 (гипервалентные св.)

числа

Si - 4 , 6 ( $\text{SiF}_6^{2-}$ )

Ge - 4 ( $\text{GeO}_2$ ); 6 ( $\text{GeO}_2$ )

Sn (2+) 3 ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CsSnCl}_3$ )

4 ( $\text{SnO}$ )

Sn(4+) - 4 ( $\text{SnCl}_4$ ); 6 ( $\text{K}_2\text{SnCl}_6$ )

Pb(2+) - 4 ( $\text{PbO}$ )

Pb(4+) - 4 ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ); 6 ( $\text{K}_2\text{PbCl}_6$ )

Оксиды углерода.

	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-205,1	-56,6 (5,2 атм)	-112,5
T <sub>кип.</sub> , °C	-191,5	-78,5 (субл.)	6,7
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-110,5	-393,5	+97,8
I <sub>C-O</sub> , А	1,128	1,163	1,16

Свойства COX<sub>2</sub>.

	COF <sub>2</sub>	COCl <sub>2</sub>	COBr <sub>2</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-114	-127,8	-
T <sub>кип.</sub> , °C	-83,1	7,6	64,5
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	1,139 (-114)	1,392 (-19)	-
I <sub>C-O</sub> , А	1,174	1,166	1,13
I <sub>C-O</sub> , А	1,312	1,746	(2,05)
∠X-C-X, °	108	111,3	110±5
∠O-C-X, °	126	124,3	125

Свойства гидридов.

	CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	GeH <sub>4</sub>	Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-182,5	-185	-132,5	-164,8	-109
T <sub>кип.</sub> , °C	-161,5	-111,8	-14,3	-88,1	29
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	0,242 (-164)	0,68 (-186)	0,686 (-25)	1,52 (-142)	1,98 (-109)

Галогениды..

1. Фториды.

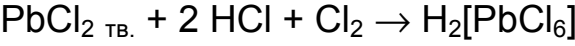
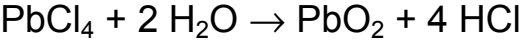
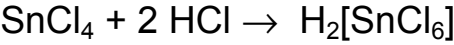
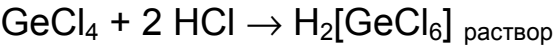
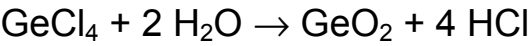
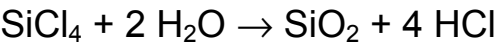
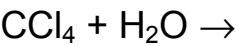
	CF <sub>4</sub>	SiF <sub>4</sub>	GeF <sub>4</sub>	SnF <sub>4</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-183,5	-86,8	-151 (4 атм)	-
T <sub>кип.</sub> , °C	-128,5	-95,25 субл.	-36,5 субл.	<b>705 субл.</b>
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	1,96 (-184)	1,66 (-95)	2,126 (0)	4,78 (20)

2. Хлориды.

	CCl <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	PbCl <sub>4</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-22,9	-68,9	-49,5	-33,3	-7
T <sub>кип.</sub> , °C	76,6	57	83,1	114	взр. 100°
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	1,594 (20)	1,48 (20)	1,844 (30)	2,234 (20)	3,18 (0)

3. Бромиды.

	CBr <sub>4</sub>	SiBr <sub>4</sub>	GeBr <sub>4</sub>	SnBr <sub>4</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	90,1	5,4	26	31
T <sub>кип.</sub> , °C	189,5	152,6	186	205
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	2,94 (10)	2,77 (25)	2,10 (30)	3,40 (35)



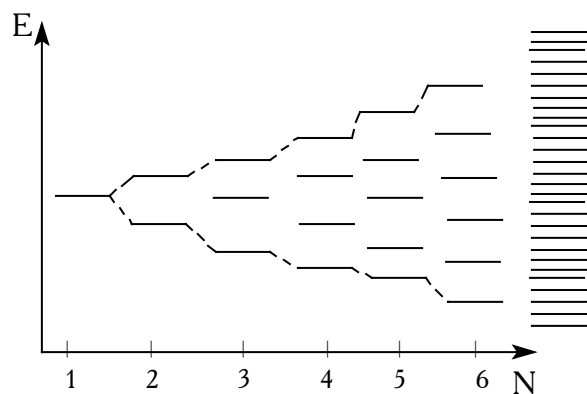
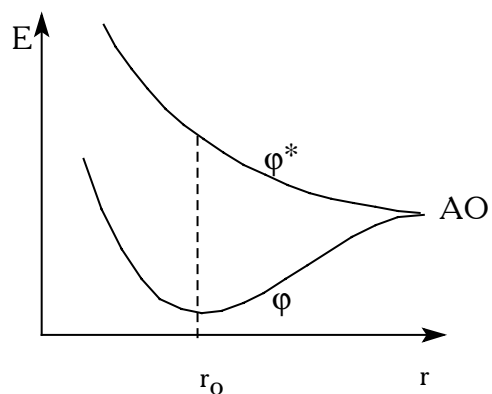
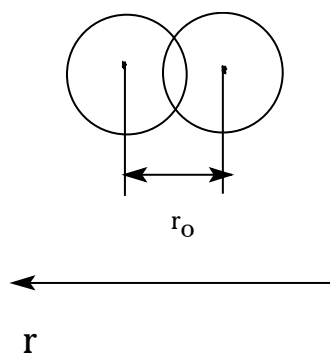
## Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр.371-409.
2. Некрасов Б.В., “Основы общей химии”, М., “Химия”, т.1, стр.492-535, 620-643, 1973.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.117-154, 306-338.

## Дополнительная литература.

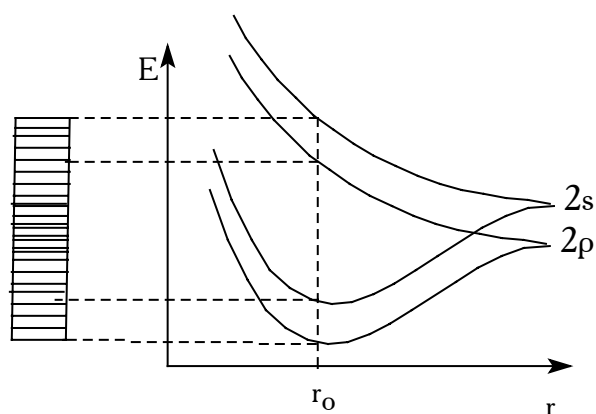
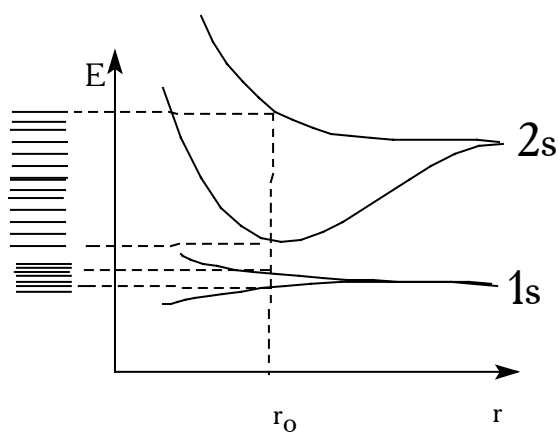
1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.3, стр. 5-114, 316-336.
2. “Химические и физические свойства углерода”, под.ред Ф.Уокера, М., “Мир”, 1969.

# 1ес12. Зонная теория строения: металлы, полупроводники, изоляторы.

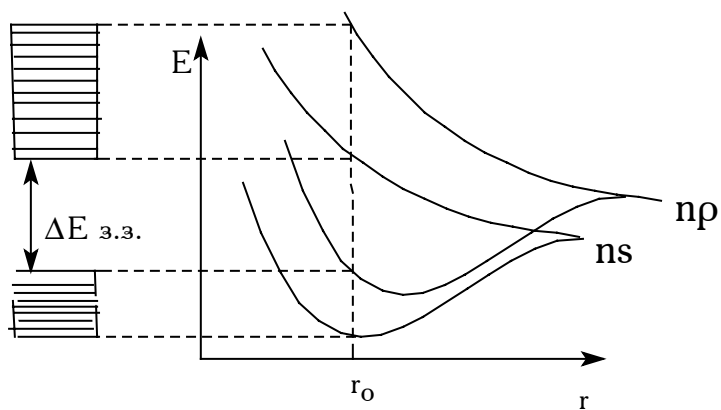


$$N \sim N_A \quad 1\text{см}^3 \sim 10^{22}$$

$$\Delta E \sim 10^{-10} \text{ эВ}$$

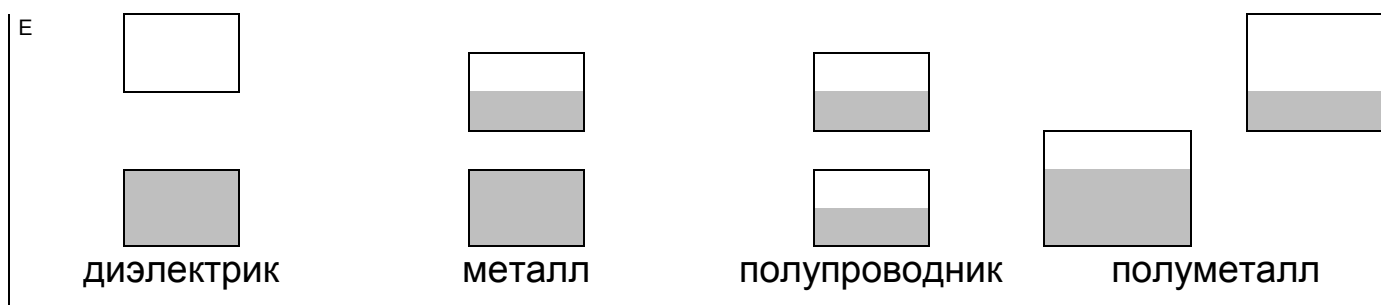


$$ns^2 np^2$$

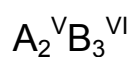
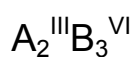
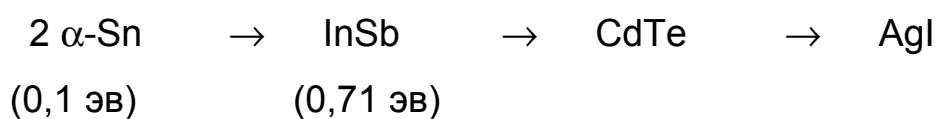
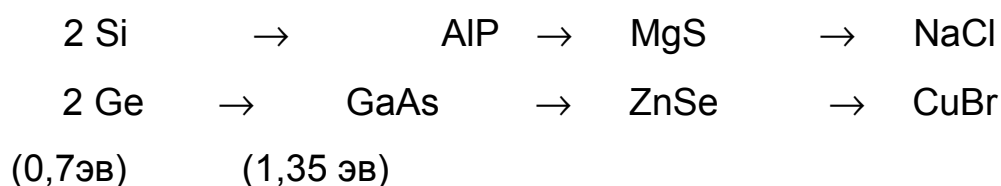


элемент	$r_0, \text{А}$	$\Delta E_{ns-np}, \text{эВ}$	$\Omega, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\Delta E_{з.з.}, \text{эВ}$	свойства
---------	-----------------	-------------------------------	--	------------------------------	----------

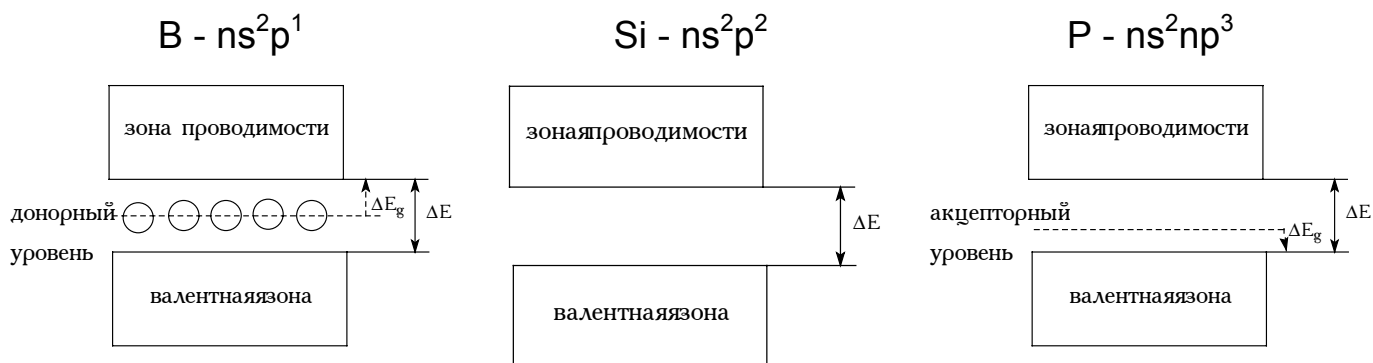
C	0,772	5,3	$10^{14}-10^{16}$	6	диэлектрик
Si	1,176	5,2	$\sim 48$	1,1	полупроводник
Ge	1,223	6,7	$\sim 47$	0,7	полупроводник
Sn	1,405	5,8	$10^{-6}$	0,1	металл
Pb	1,46	$\sim 9$	$10^{-10}$	$\sim 0$	металл



Изоэлектронные аналоги.



Допирование Si(P).



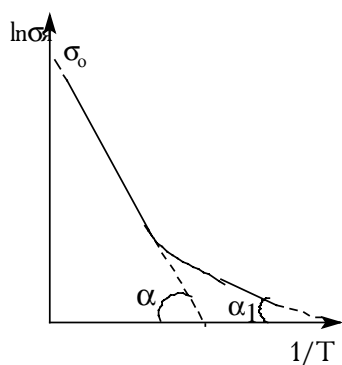
Электропроводность.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\Delta E / 2kT} \quad (\text{собственная электропроводность})$$

Примесные полупроводники.

$$\sigma_n = \sigma_{n0} \cdot e^{-\Delta E / 2kT}, \quad \sigma_p = \sigma_{p0} \cdot e^{-\Delta E / 2kT}$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \Delta E / 2kT \cdot 1/T$$



$$\operatorname{tg} \alpha_1 = -\Delta E_{D(a)} / 2k$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\Delta E / 2k$$

$$(n_e / n_a) + b = 8$$

$n_e$  - общее число валентных электронов (s, p) на формульную единицу;

$n_a$  - число атомов IV - VII групп (анионообразователей);

$b$  - число “анион - анионных” связей.

Энергетическая разность ns - np орбиталей ( $\Delta E_{ns-np}$ , эВ).



2-ой период	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	1,9	2,8	4,6	5,3	6,0	14,9	20,4	26,8
3-ий период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	2,1	2,7	4,5	5,2	5,6	9,8	11,6	13,5
4-ый период	-	-	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
			5,9	6,7	6,8	10,4	12,0	13,,2
5-ый период			In	Sn	Sb	Te	I	-
			5,2	5,,8	6,6	8,8	10,1	
6-ой период			Tl	Pb	Bi	Po	At	-
			(7)	(9)	(10)	(12)	(16)	

Литература.

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 118-122.
2. Я.Ф.Угай, “Общая химия”, М., “Высшая школа”, 1977, стр. 275-289.

Л.13. Структура и свойства кислородных соединений кремния.

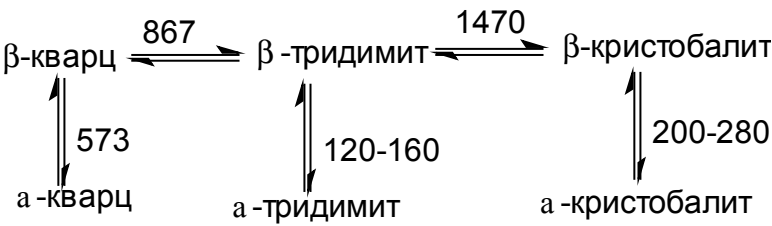


Рис.1. Фазовые превращения при обычном давлении.

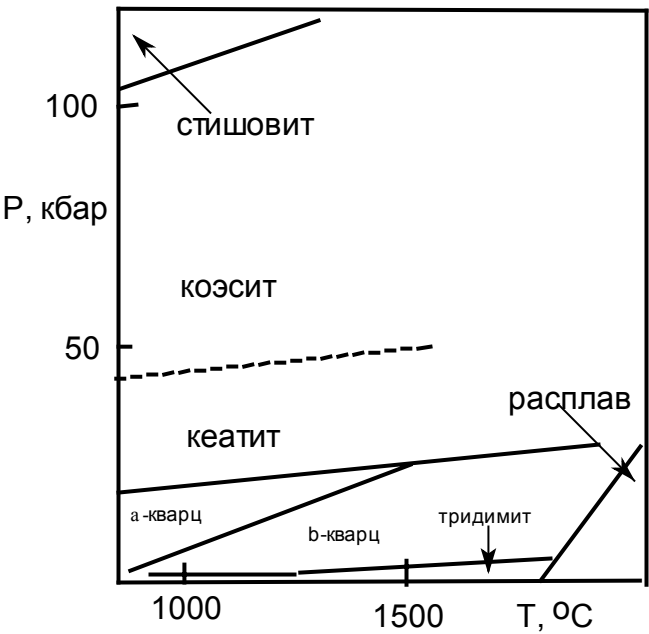
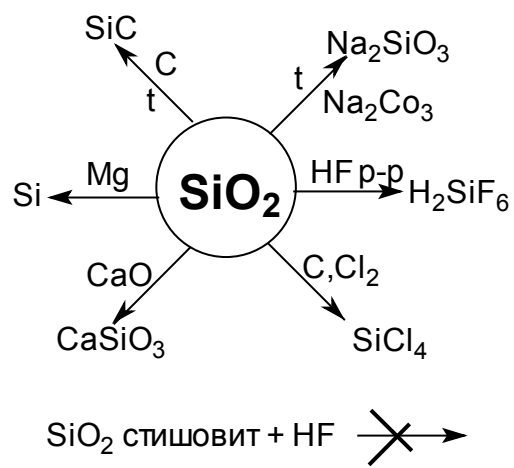


Рис.2. P -T фазовая диаграмма оксида кремния при высоких давлениях.

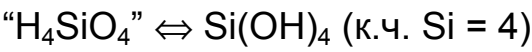
Табл.1. Свойства различных модификаций оксида кремния.

Модификация	d, г/см <sup>3</sup>	l <sub>Si-O</sub> , Å	∠Si-O-Si, °	к.ч. Si
аморфный	2,196			4
тридимит α	2,265		1,50	4
тридимит β		1,61	144	4
кристобалит α	2,334	1,61	147	4
кристобалит β	2,334	1,61	147	4
кварц α	2,655	1,597	144	4

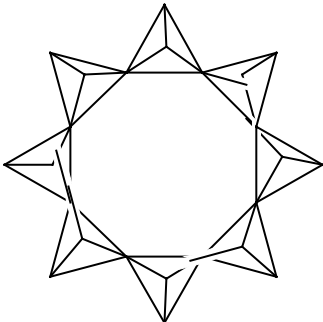
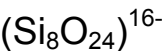
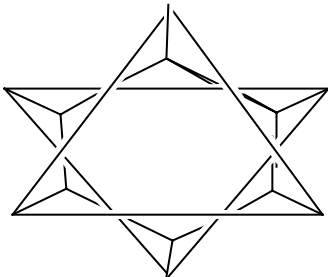
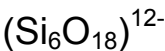
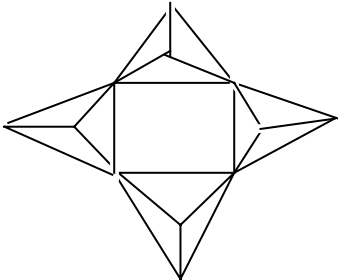
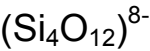
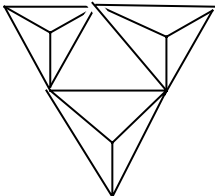
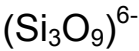
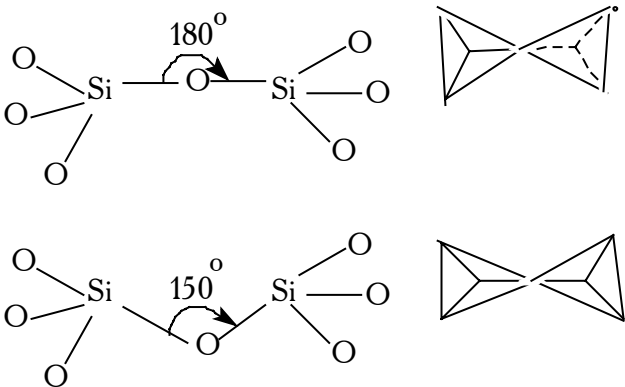
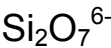
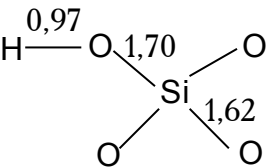
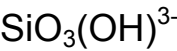
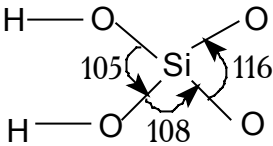
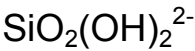
кварц β	2,533		155	4
коэсит	2,911	-	137-150	4
кеатит	3,010	-	-	4
СТИШОВИТ	4,387	4×1,76 2×1,81	≈180	6

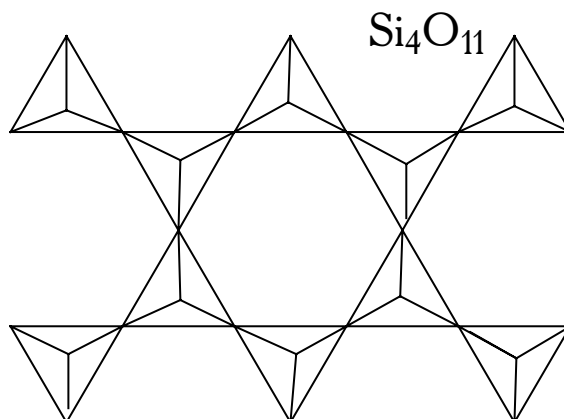
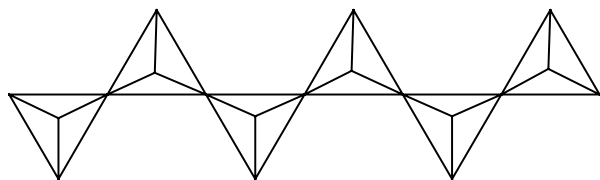
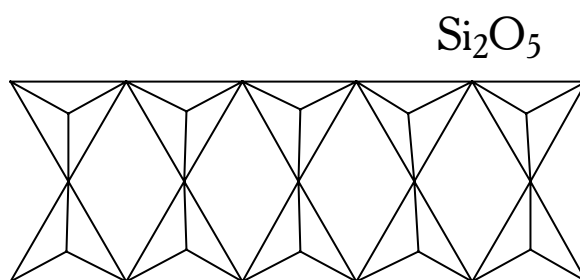
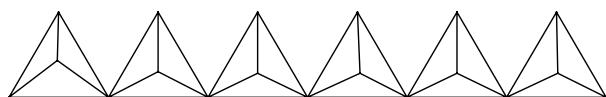


**Силикаты.**



Гидроксосиликаты.





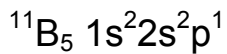
#### Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр. 395-398.
2. Некрасов Б.В., “Основы общей химии”, М., “Химия”, т.1, стр. 582-589, 1973.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.319-326.

#### Дополнительная литература.

1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.3, стр. 114-162.

### Л.14. Особенности стереохимии соединений бора.



Элемент	Be	B	C	N	O	F
r, А	1,13	0,88 (к) 0,71 (м)	0,77	0,70	0,66	0,64
I <sub>1</sub> , кДж/моль	899,5	800,6	1086	1402	1314	1681

### Табл.2. Процессы ионизации.

Исходный атом (ион)	Электронное состояние	Основной терм	$I_1$ , кДж/моль
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$^2P_{1/2}$	800,6
$B^+$	$1s^2 2s^2$	$^1S_0$	2426,5
$B^{2+}$	$1s 2s^1$	$^2S_{1/2}$	3658,7
$B^{3+}$	$1s^2$	$^1S_0$	25018,1
$B^{4+}$	$1s^1$	$^2S_{1/2}$	32816,8

**СТ.ОК 3 (1)**

к.ч. 3 (аналогично С,N)

$$\Delta E_{2s-2p} = 4,6 \text{ эВ}$$

4 (аналогично Si)

Табл.3. Длины связей.

СВЯЗЬ	B - B	B - N	B - O	B - S	B - H	B - F	B - Cl
I, Å	1,589	1,281	1,2049	1,609	1,2325	1,262	1,715
$\Sigma r_{\text{КОВ.}}$	1,76	1,58	1,54				

## Простое вещество.

$$T_{\text{пл.}} 2450 \pm 20 \text{ K}$$
$$\Delta H_{пл.} = 5,39 \text{ ккал/моль}$$
$$T_{\text{кип.}} \quad 3931 \text{ К}$$
$$\Delta H_{\text{субл.}} = 131,6 \pm 4 \text{ ккал/моль}$$

## Плотность

В аморфный  $2,35 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$

 $\beta$ -ромбоэдрич. 2,35 г/см<sup>3</sup> $\alpha$  - ромбоэдрич.  $2,45 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ фазы высокого давления 2,46 - 2,52 г/см<sup>3</sup>

Табл.4 Полиморфные модификации бора.

Модификация	a, Å	c, Å	$\alpha$	Z, $\beta$
$\alpha$ -ромбоэдрическая	5,057	-	58,06	12
гексагональная	4,908	12,567	-	36
$\beta$ -ромбоэдрическая	10,145	-	65,28	105
гексагональная	10,96	23,78	-	324 (12 $\times$ 7)
$\alpha$ -тетрагональная (I)	8,75	5,06	-	50
$\alpha$ -тетрагональная (II)	8,57	8,13	-	78
тетрагональная (III))	10,12	14,14	-	192
гексагональная	8,932	9,8	-	90

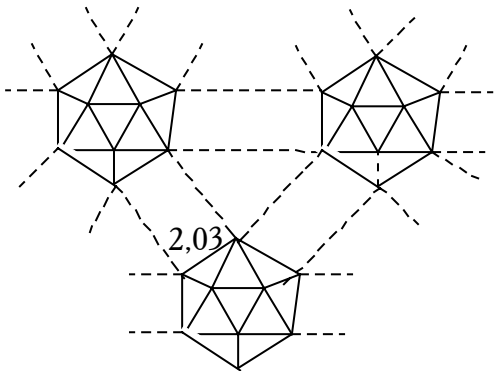


Рис.1. Фрагмент структуры B<sub>12</sub>/

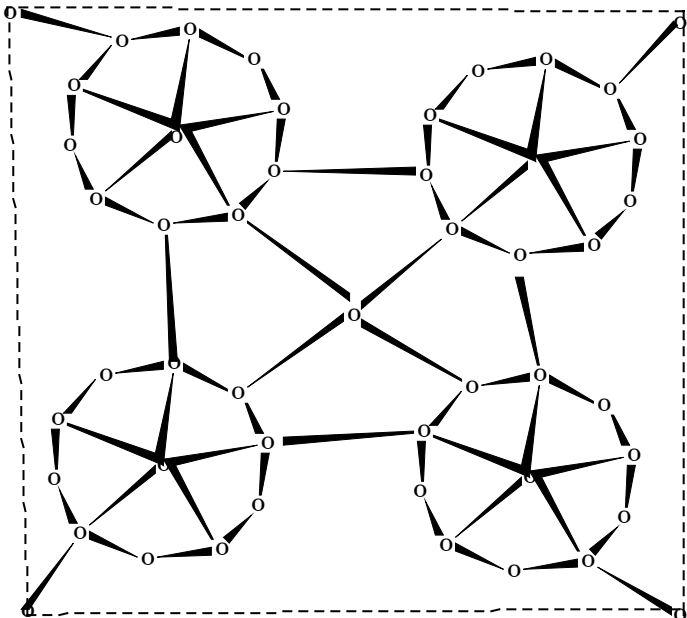
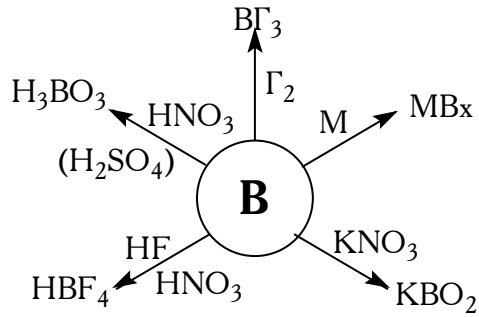


Рис. 2. Структура B<sub>50</sub>.

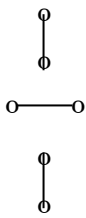
## Химические свойства.



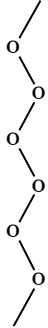
## Бориды.



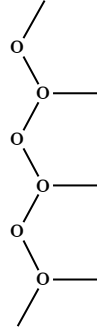
$M_3B$



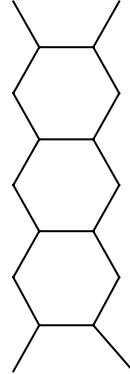
$M_3B_2$



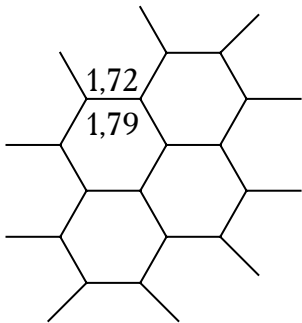
$MB$



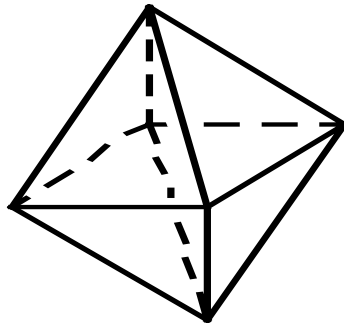
$Ru_{11}B_8$



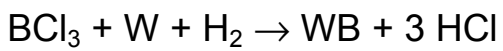
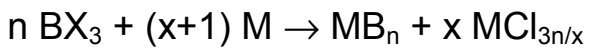
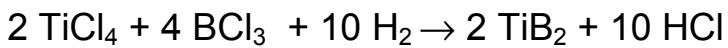
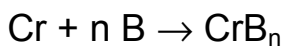
$M_3B_4$



$MB_2$



$MB_{12} (AlB_{12})$



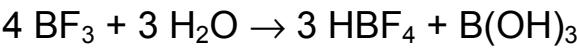
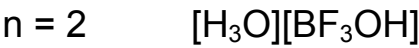
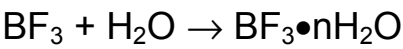
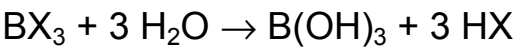
Состав	$B_4C$	$TiB_2$	$ZrB_2$	$HfB_2$	$BN$	$NbB_2$
$T_{пл.}, ^\circ C$	2456	2980	3040	3250	3000	3000

$NbB_2, TaB_2, CrB_2$  - нерастворимы в горячей  $HNO_3$ .

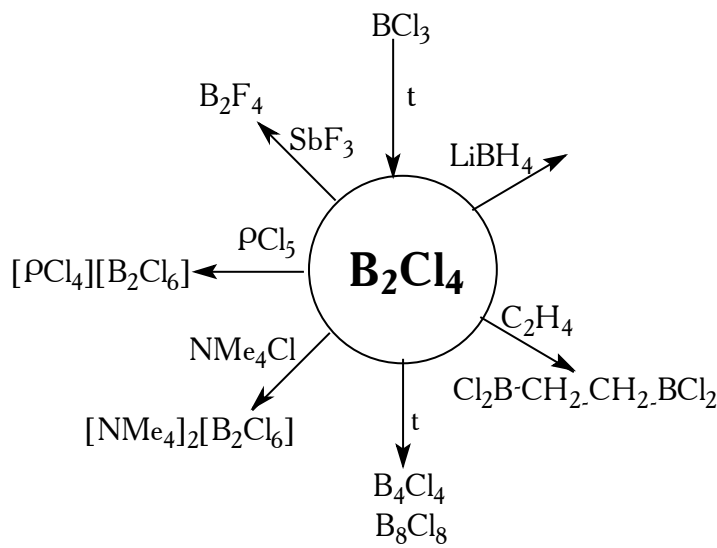
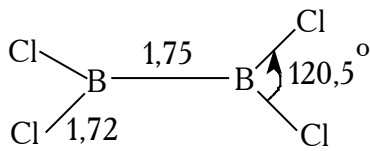


Табл.5. Высшие галогениды бора.

	BF <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>	BBr <sub>3</sub>	BI <sub>3</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-127,1	-107	-46	49,9
T <sub>кип.</sub> , °C	-99,9	12,5	91,3	210
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	-268,5	-97,5	-49,5	-
S <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кал/моль град	61,1	69,29	74,49	-
I <sub>B-X</sub> , А	1,30	1,75	1,87	2,10
E <sub>B-X</sub> , ккал/моль	154,3	106,1	88,0	63,7
∠XBX, °	120	120	120	120



Низшие галогениды.



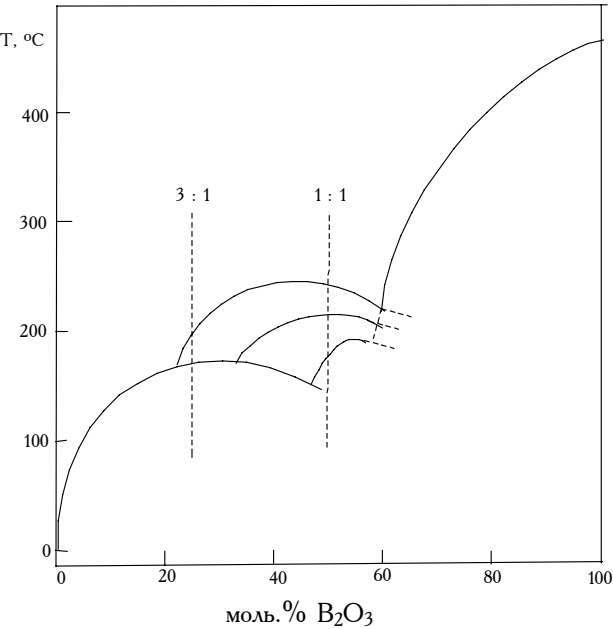
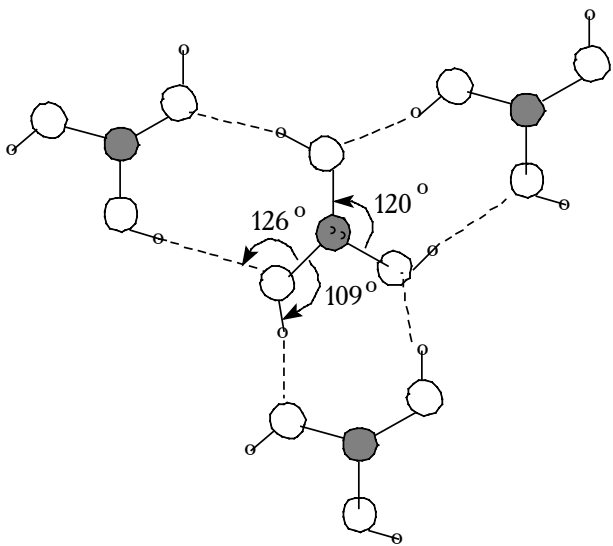
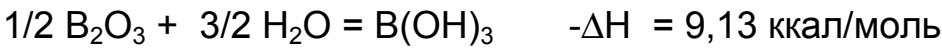
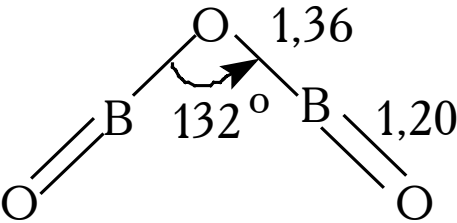
Кислородные соединения бора.

T<sub>пл.</sub> 450 °C

T<sub>кип.</sub> 2250 °C

d<sub>крист.</sub> 2,46 г/см<sup>3</sup>

d<sub>ам.</sub> 1,8 - 1,84 г/см<sup>3</sup>

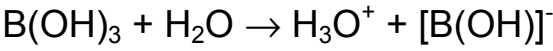


Строение B(OH)<sub>3</sub>.

T - x диаграмма B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O.

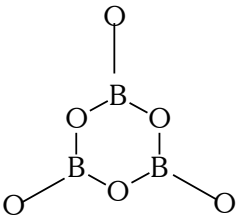
Табл. 6. Кристаллические модификации HBO<sub>2</sub>.

Модификация	структурный мотив	T <sub>пл.</sub> , °C	коорд.число В	d, г/см <sup>3</sup>
ромбическая	слои B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	176	3	1,874
моноклинная	цепи B <sub>3</sub> O <sub>4</sub> OH(OH) <sub>2</sub>	201	3, 4	2,045
кубическая	каркас BO <sub>4</sub>	236	4	2,487

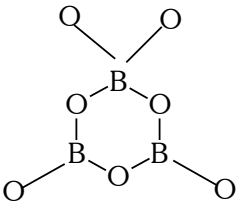


Бораты.

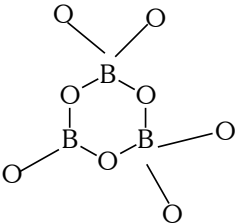
Отношение О:В	Структурный тип	Число мостиковых О
3	ортобораты $\text{BO}_3^{3-}$	0
2,5	пироббораты $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$	1
2	метабораты циклы	2
1,5	$\text{B}_2\text{O}_3$ - цепи	3



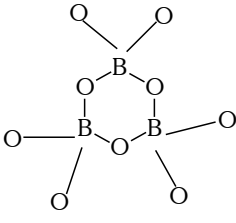
$\text{B}_3\text{O}_{4,5} (\text{B}_2\text{O}_3)$



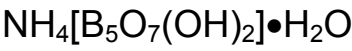
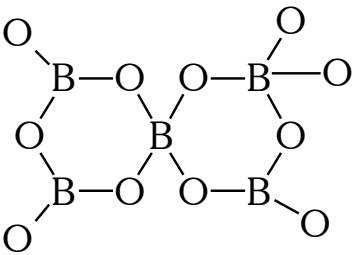
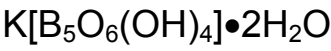
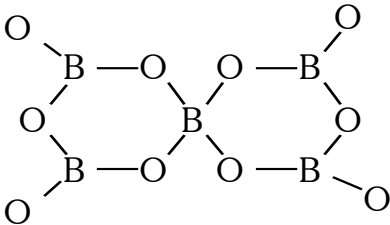
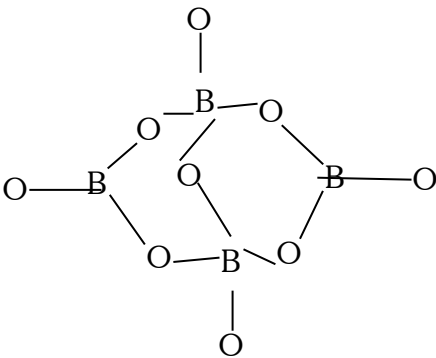
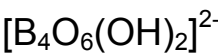
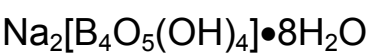
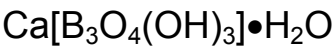
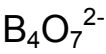
$\text{B}_3\text{O}_5$



$\text{B}_3\text{O}_{5,5}$



$\text{B}_3\text{O}_6 (\text{BO}_2)$



Л.15. Гидриды бора ( бораны).

А.Шток 1912 - 1930 гг.

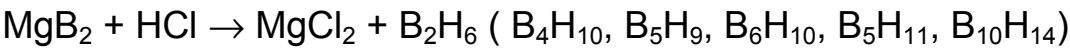


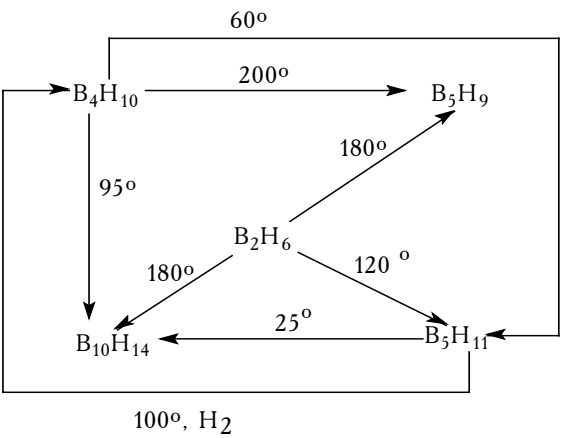
Табл.1. Свойства боранов.

Состав	Название	T <sub>пл.</sub> , °C	T <sub>кип.</sub> , °C	ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup> , кДж/моль
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	диборан	-165,6	-92,6	36
B <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	тетрабборан	-120	18	-
B <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	пентаборан-9	-46,8	60	54
B <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	пентаборан-11	-122	65	-
B <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	гексаборан-10	-62,3	-	71
B <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	гексаборан-12	-82,3	80	-
B <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	октаборан-12	-20	-	-
B <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	октаборан-18	-	-	-
B <sub>9</sub> H <sub>15</sub>	эннеаборан-15	2,6	-	-
B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	декаборан-14	99,5	213	32

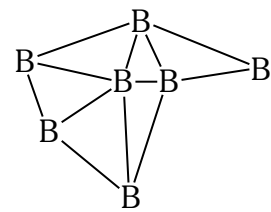
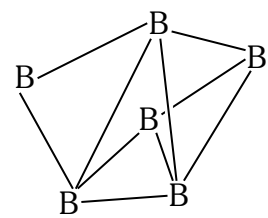
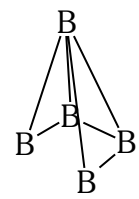
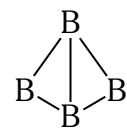
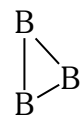
Нидобораны B<sub>n</sub>H<sub>4+n</sub> ( нидо - “гнездышко”)

Арахнобораны B<sub>n</sub>H<sub>6+n</sub> (арахно - “паутинка”)

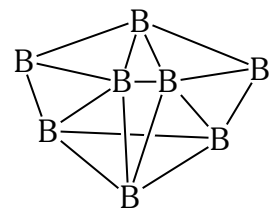
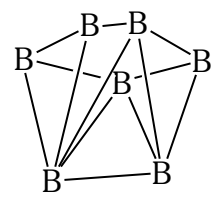
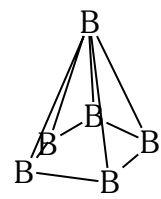
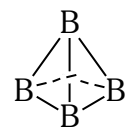
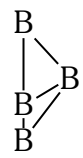
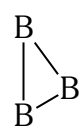
Термическое взаимопревращение боранов.



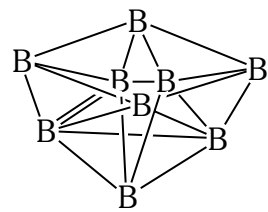
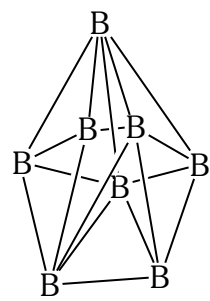
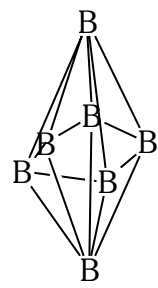
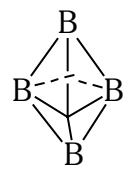
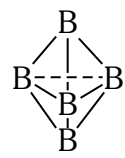
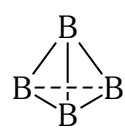
Арахно

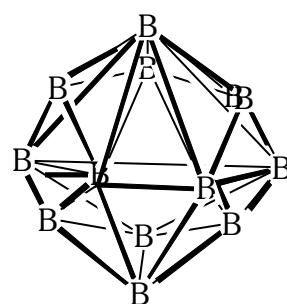
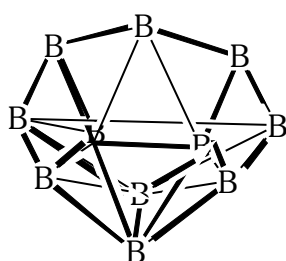
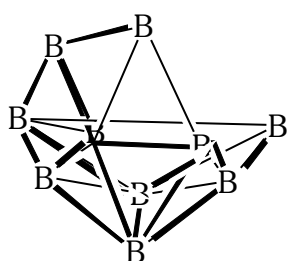
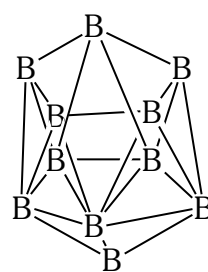
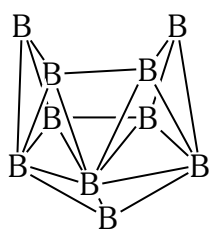
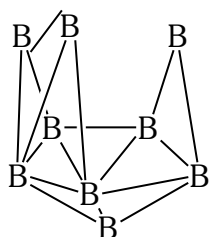
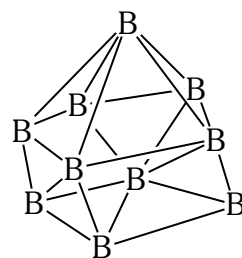
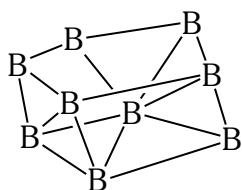
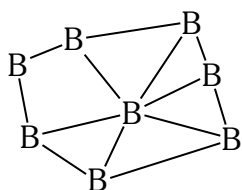


Нидо

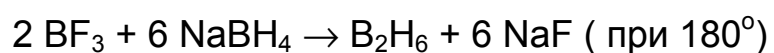
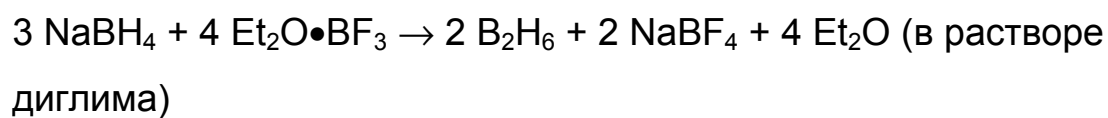
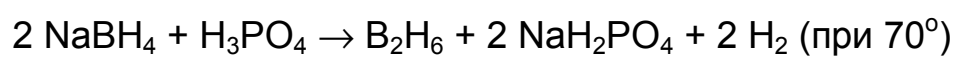
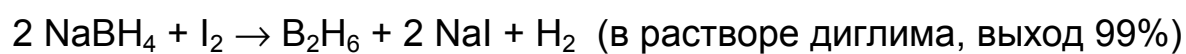


Клозо

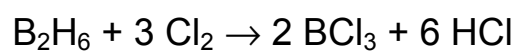
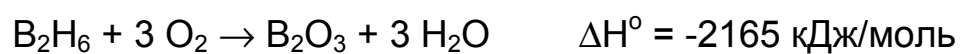




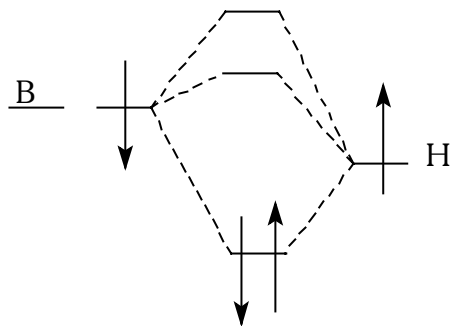
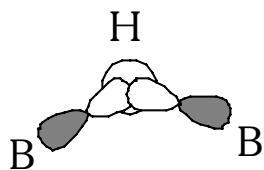
Получение боранов.



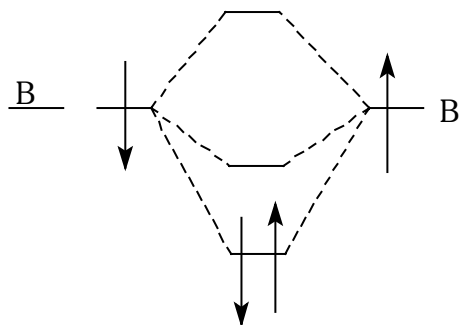
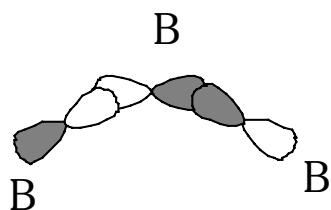
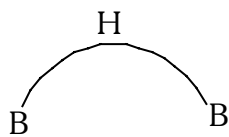
Химические свойства.



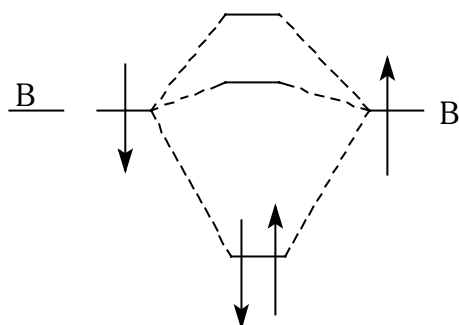
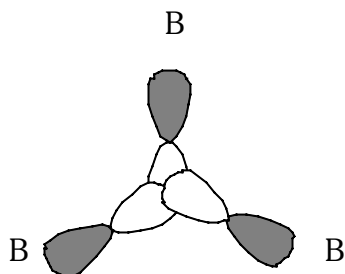
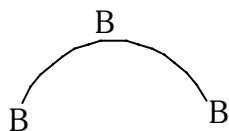
Химическая связь (трехцентровая двухэлектронная).



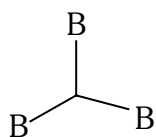
открытая трехцентровая связь  
BNB



открытая трехцентровая связь  
BBB

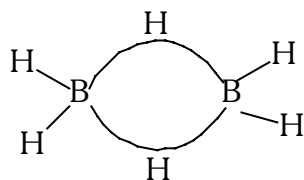
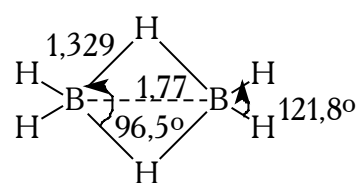


закрытая трехцентровая связь  
BBB

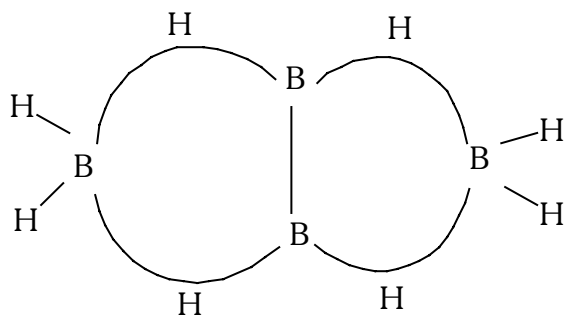
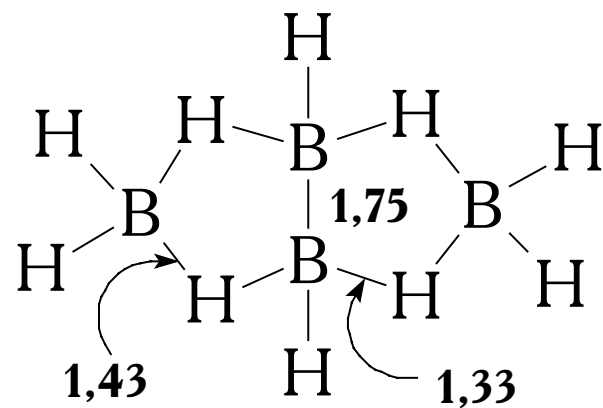


Строение боранов.

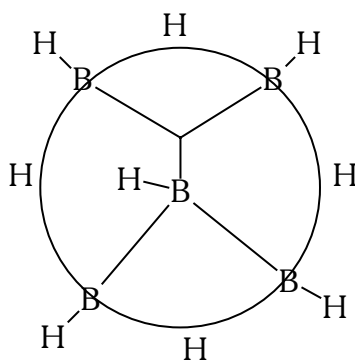
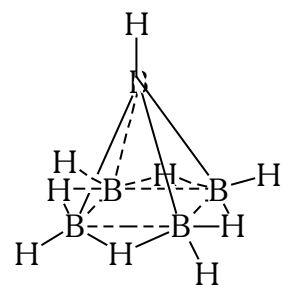
$B_2H_6$



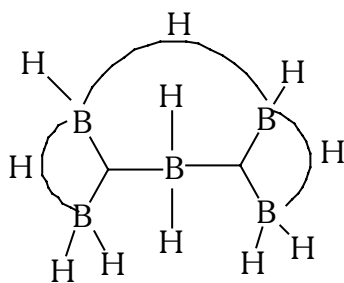
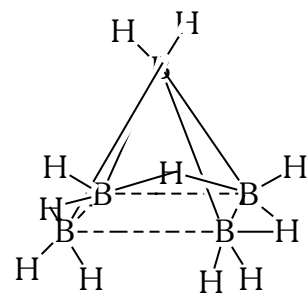
$B_4H_{10}$



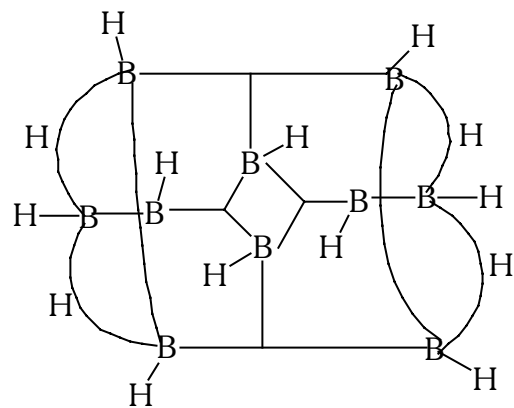
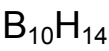
$B_5H_9$



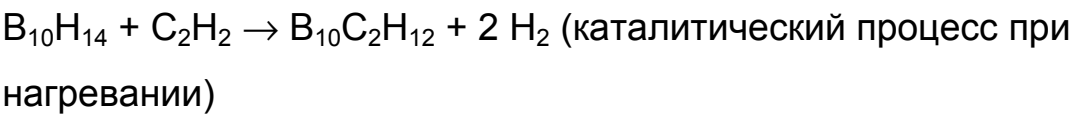
$B_5H_{11}$







Карбораны.



$I_{C-C} = 1,40 \text{ A}$  (в  $B_{10}C_2H_{12}$ )

$I_{C-C} = 1,64 \text{ A}$

$I_{C=C} = 1,54 \text{ A}$

$I_{C\equiv C} = 1,34 \text{ A}$

Табл.2. Связи в боранах.

Состав	Число ат. орбиталей	Число вал.элек- тронов	Число трехцент. связей	ВНВ	ВВВ (з)	ВВВ (от)
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8+6=14	6+6=12	2	2	-	-
B <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	16+10=26	12+10=22	4	4	-	-
B <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	20+9=29	15+9=24	5	4	1	-
B <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	20+11=31	15+11=26	5	3	2	-
B <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	24+10=34	18+10=28	6	4	2	-
B <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	24+12=36	18+12=30	6	4	2	-
B <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	32+12=44	24+12=36	8	4	4	-
B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	40+14=54	30+14=44	10	4	4	2
B <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	40+16=56	30+16=46	10	8	2	-

## Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр. 413-427.
2. Некрасов Б.В. “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.5-32.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.78-118.

## Дополнительная литература.

1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 163-222.

Л.16. Химия инертных газов.

Табл.1. Свойства элементов.

Элемент	N пп	Электронное строение	$I_1$ , эв	$E\text{ }np^6\rightarrow np^5(n+1)s$
He	2	$1s^2$	24,58	-
Ne	10	$1s^22s^2p^6$	21,56	16,5
Ar	18	$1s^22s^2p^63s^2p^6$	15,76	11,5
Kr	36	$4s^23d^{10}4p^6$	14,0	9,9
Xe	54	$5s^24d^{10}5p^6$	12,13	8,3
Rn	86	$6s^24f^{14}5d^{10}6s^2$	10,75	6,8

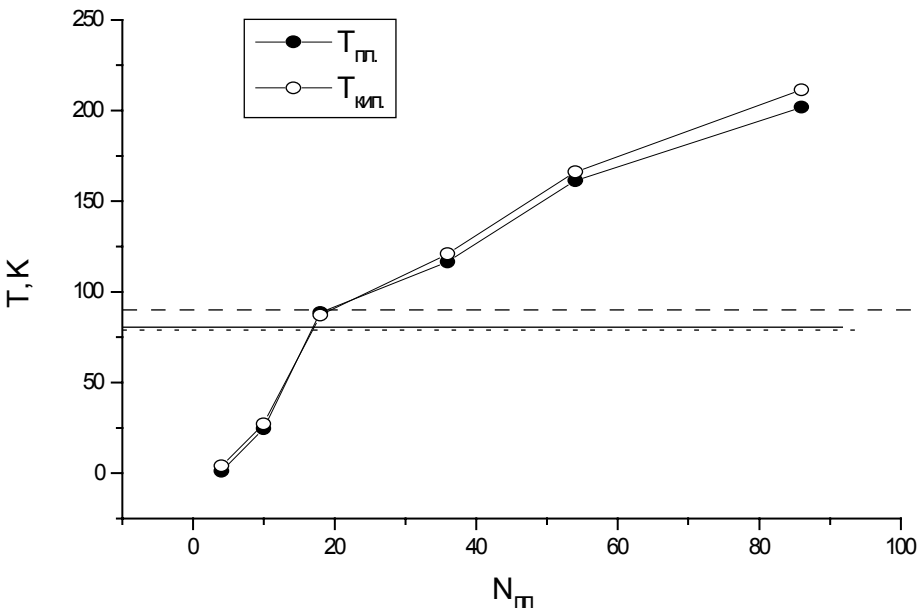


Рис.1. Температуры плавления и кипения He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn (в сопоставлении с  $T_{кип.}\text{ }N_2$  и  $O_2$ ).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$\Delta H_{исп.},$ ккал/моль	0,02	0,44	1,5	2,3	3,3	4,3
содержание, об. %	$5,24\bullet10^{-4}$	$1,83\bullet10^{-3}$	0,934	$1,14\bullet10^{-3}$	$8,7\bullet10^{-6}$	-

Открытие инертных газов. Рамзай (НР 1904 г)

Фториды ксенона. Бартлет (1962 г).

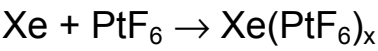
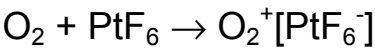
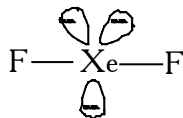


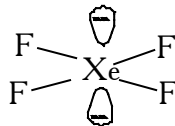
Табл.2. Свойства фторидов ксенона.

Соединение	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f^\circ,$ ккал/моль	строение молекулы
------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------

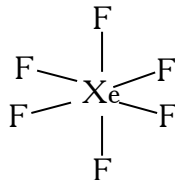
$\text{XeF}_2$	140	-	линейное
----------------	-----	---	----------



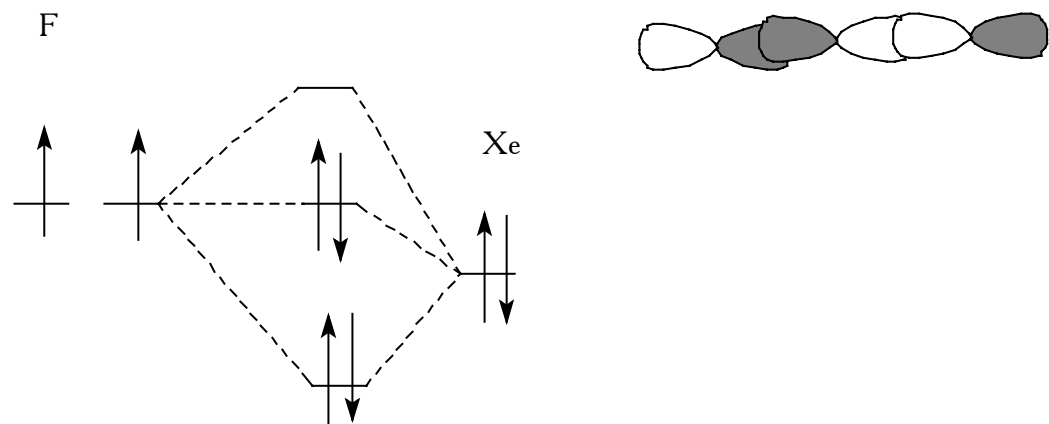
$\text{XeF}_4$	114	-68	квадрат
----------------	-----	-----	---------



$\text{XeF}_6$	47,7	-96	октаэдр
----------------	------	-----	---------



Трехцентровые **четырёхэлектронные** связи (гипервалентные).



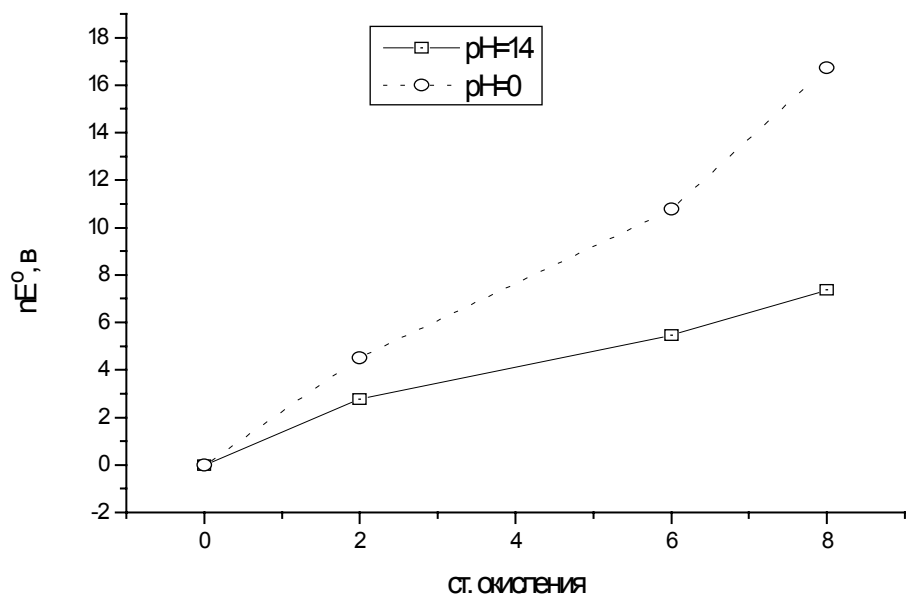
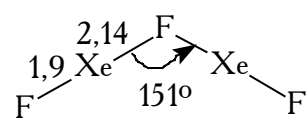
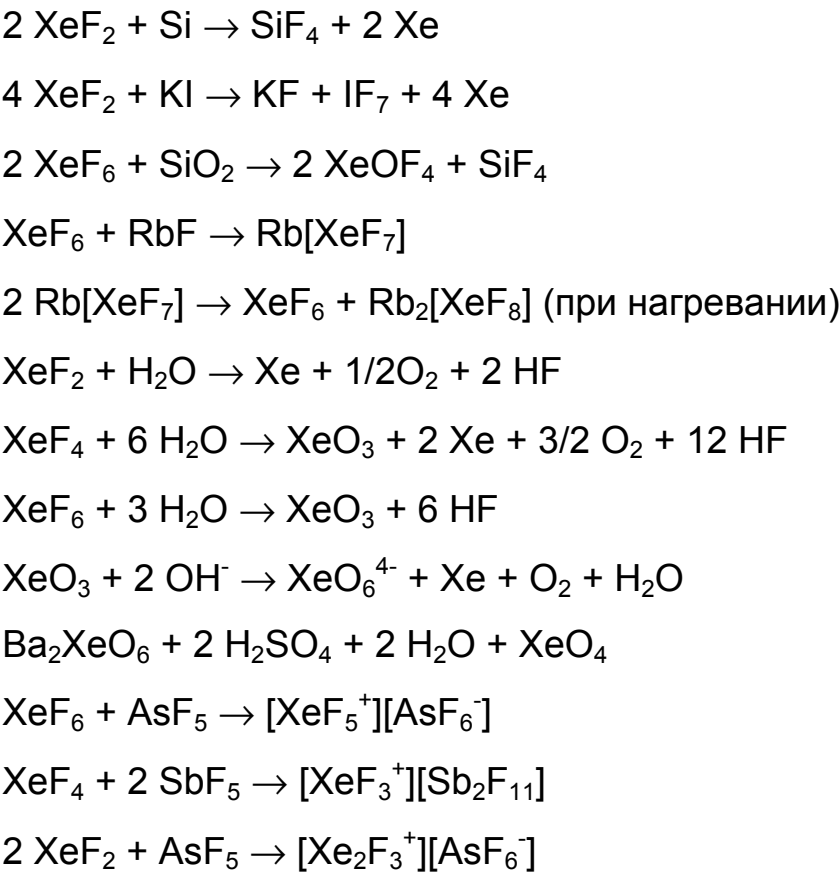


Рис.2. Диаграмма Фроста ксенона.

## Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр.470-473.
2. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1991, ч.1, стр.224-234.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.454-463.

## Дополнительная литература.

1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 47-56.
2. Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В. “Инертные газы”, М., “Атомиздат”, 1972.
3. “Соединения благородных газов”, под.ред М.Ф.Пушленкова, М., “Атомиздат”, 1965.

## 2-Л1. “Химия металлов”.

элементы (  $\approx 80$  )

Металлы            простые вещества

                      сложные вещества ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ )

1. Элементы -

                      максимальный радиус ( $r_{\text{мет.}} \approx r_{\text{ков.}}$ )

                      минимальный потенциал ионизации ( $ns^1, ns^2, np^m$ )



восстановительные способности

(положительные степени окисления)

**s** - IA, IIA (12)

**p** - min **r**, max **m** (9)

**d** - ( $3 \times 10 = 30$ )

**f** - ( $2 \times 14 = 28$ )

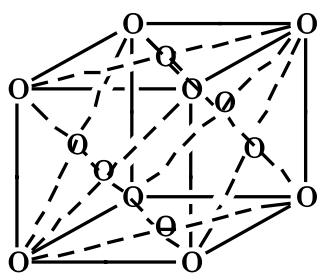
### Металлическая связь.

элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta H^\circ_{\text{дисс. M}_2}$ , кДж/моль	107,8	73,3	49,9	47,3	43,6
$\Delta H^\circ_{\text{ат.}}$ , кДж/моль	162	110	90	88	79

Качественные характеристики металлической связи ( $T_{\text{пл.}}$ ,  $T_{\text{кип.}}$ ).

элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{пл.}}$ , °C.,	180,5	97,8	63,2	39	28,5
$T_{\text{кип.}}$ , °C	1347	881,4	765,5	<b>688</b>	<b>705</b>

## Основные структуры металлов. Плотнейшая шаровая упаковка (ПШУ).



ГЦК (Cu)

ABC...ABC...

12 плоскостей скольжения

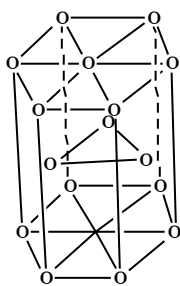
к.ч. 12

74% заполнения

тригональные пустоты 8N (0,155)

тетраэдрические пустоты 2N (0,255)

октаэдрические пустоты N (0,414)



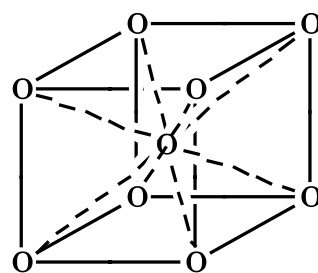
ГПУ (Mg)

AB..AB..AB..

3 плоскости скольжения

к.ч. 12

74% заполнения



ОЦК ( $\alpha$ -Fe)

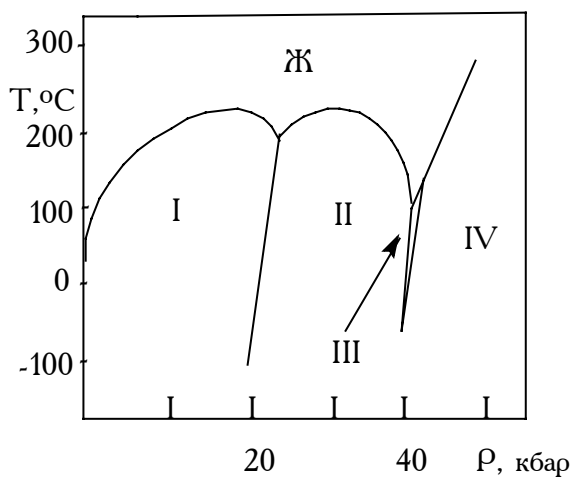
ABC...ABC...

8 плоскостей скольжения

к.ч. 8

68% заполнения

## Однокомпонентные диаграммы.

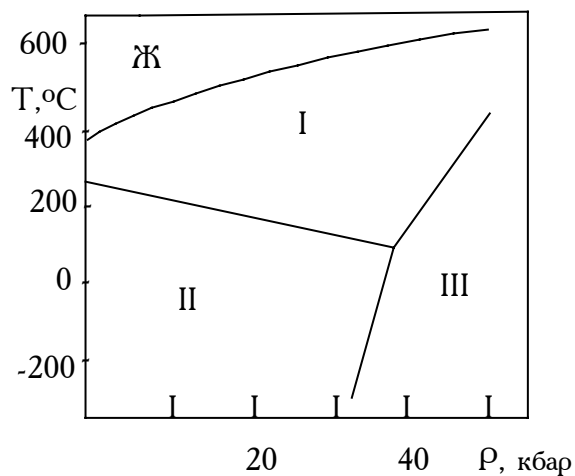


**Cs** I - ОЦК

II - ГЦК

III - ГЦК (6s  $\rightarrow$  5d)

IV - ГПУ (?)



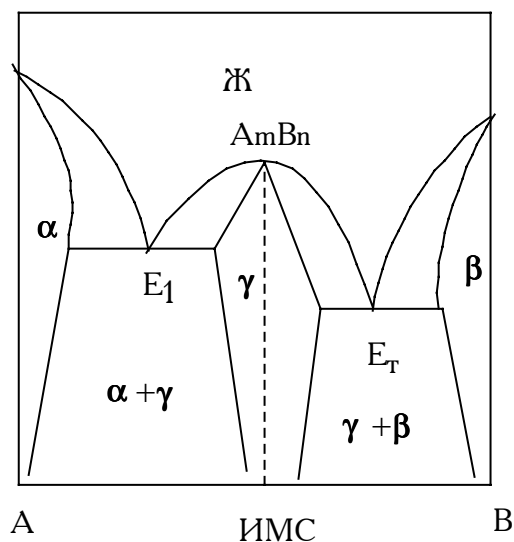
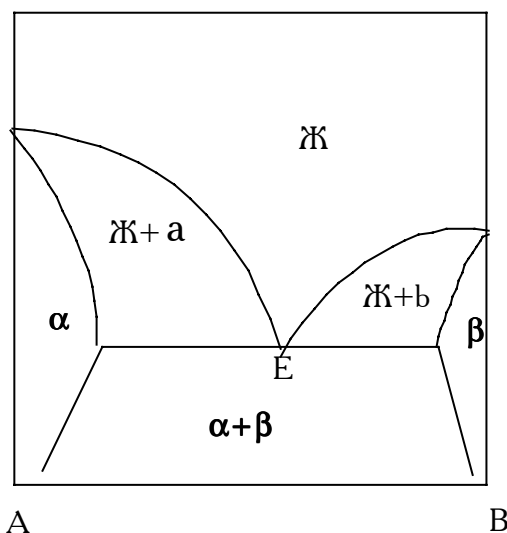
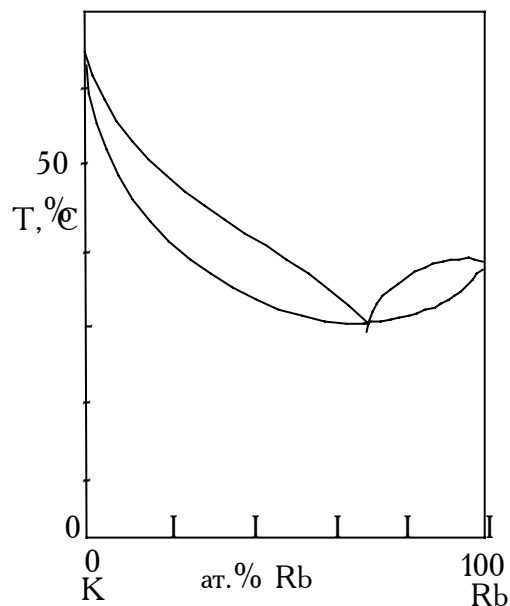
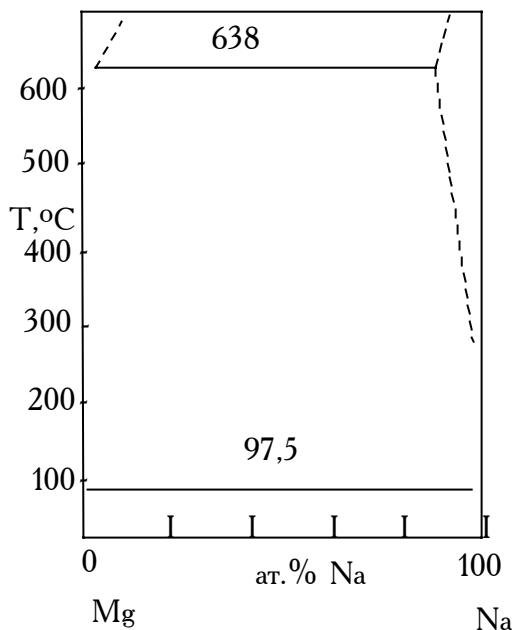
**Ti** I - ОЦК

II - ГПУ

III - ГЦК



## Двухкомпонентные диаграммы.



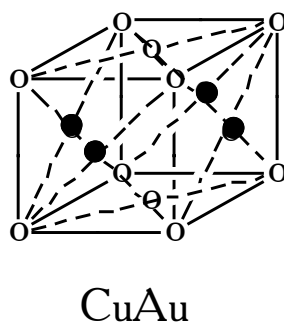
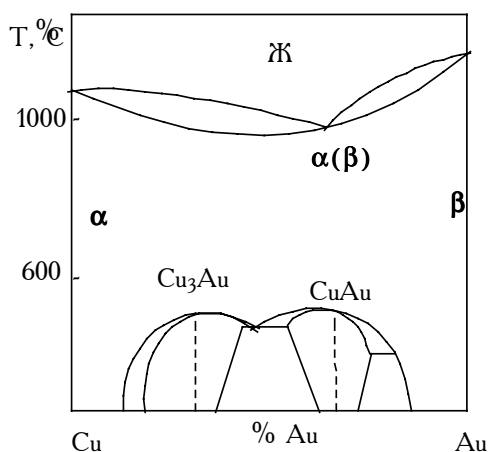
ИМС - интерметаллическое соединение.

1. Правило Руайре.  $\Delta r \leq 8-15\%$ ,

близость ЭО, электронной конфигурации (твердые растворы).

металл	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
растворимость в $\beta$ -Ti, ат. %	100	100	28	20	13	10

**Соединения Курнакова** - ИМС, образующиеся из твердых растворов замещения (при отжиге или охлаждении), характеризующиеся упорядоченным расположением атомов в узлах решетки ( $\text{MgAg}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Vni}_3$ ,  $\text{CuPt}$ ,  $\text{Vco}_3$ ,  $\text{MnAu}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Au}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ). (Близость металлических радиусов).



### Фазы Лавеса(AB<sub>2</sub>).

$$V_A : V_B \approx 2 : 1 \quad (r_A : r_B \approx 1,26)$$

ПШУ. (MgCu<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub>, MgNi<sub>2</sub>)

Фазы внедрения ( карбиды, нитриды, гидриды,...).

ПШУ металла - внедрение в пустоты.

**Правило Хэгга:**  $r_{\text{Э}} : r_{\text{М}} \leq 0,59$ . Если заполняются только октаэдрические пустоты - состав МЭ (тетраэдрические - МЭ<sub>2</sub>). TiC, TiH<sub>2</sub>.

**ФЭК** (формальная электронная концентрация) - отношение общего числа электронов (N группы) к числу атомов в формульной единице (Юм-Розери).

Состав и структуры соединений Юм-Розери.

Состав	Число валентных электронов	Число атомов в соединении	ФЭК эл./ат.	Тип структуры
CuZn	1+2	2	3/2	β-фаза
AgMg	1+2	2	3/2	- "-
Cu <sub>3</sub> Al	3+3	4	6/4=3/2	- "-
InNi	3+0	2	3/2	- "-
Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	5+16	13	21/13	γ-фаза
Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	9+12	13	21/13	- "-
Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub>	31+32	39	21/13	- "-
Co <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	0+42	26	21/13	- "-
AgCd <sub>3</sub>	1+6	4	7/4	ε-фаза
CuZn <sub>3</sub>	1+6	4	7/4	- "-
Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	5+9	8	7/4	- "-
Cu <sub>3</sub> Sn	3+4	4	7/4	- "-

### **Литература.**

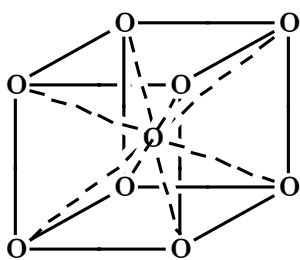
1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр.92-93, 218-246.
- 2.Я.А.Угай, "Общая химия", М., "Высшая школа", 1977, стр.329-360.

### **Дополнительная литература.**

1. Е.М.Соколовская, Л.С.Гузей "Металлохимия", М., МГУ, 1986.
2. "Физико-химия твердого тела" (под ред.Б.Сталинского), М., "Химия", 1972.

## 2Л2. Щелочные металлы.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
№ пп	3	11	19	37	55	87
$I_1$ , кДж/моль	520	496	419	403	376	~375
$I_2$ , кДж/моль	7298	4562	3051	2632	2632	-
$r_{\text{ат.}}$ , А	1,52	1,86	2,27	2,48	2,65	-
$r_{\text{ион.}}$ , А	0,76	1,02	1,38	1,52	1,67	1,78
$\Delta H^\circ M_2$ , кДж/моль	017,8	73,3	49,9	47,3	43,6	-
$d$ , г/см <sup>3</sup>	0,534	0,968	0,856	1,532	1,90	-
$T_{\text{пл.}}$ , °С	180,5	97,8	63,2	39,0	28,5	-
$T_{\text{кип.}}$ , °С	1347	881,4	765,5	688	705	-
$\Delta H^\circ_{\text{ат.}}$ , кДж/моль	162	110	90	88	79	-



ОЦК

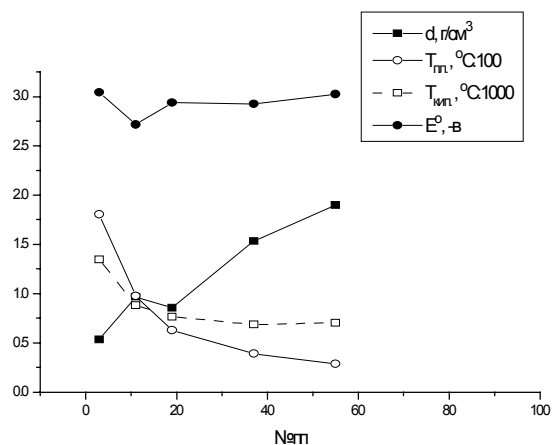
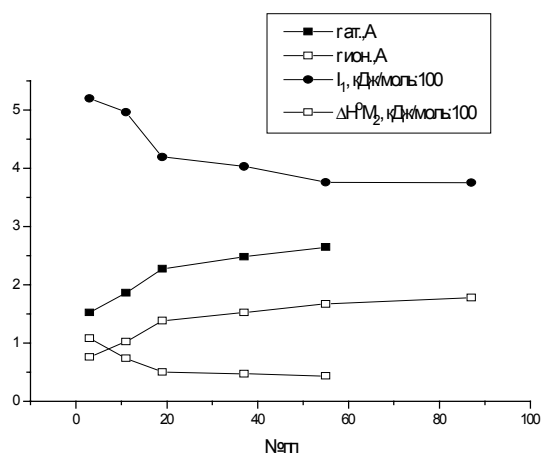
Li  $a=3,51$  А (<78 К -

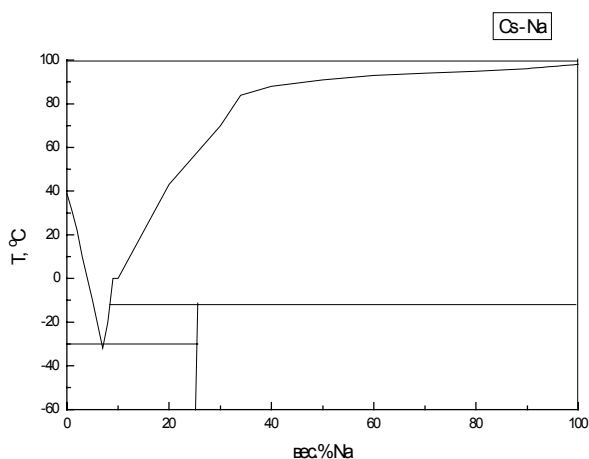
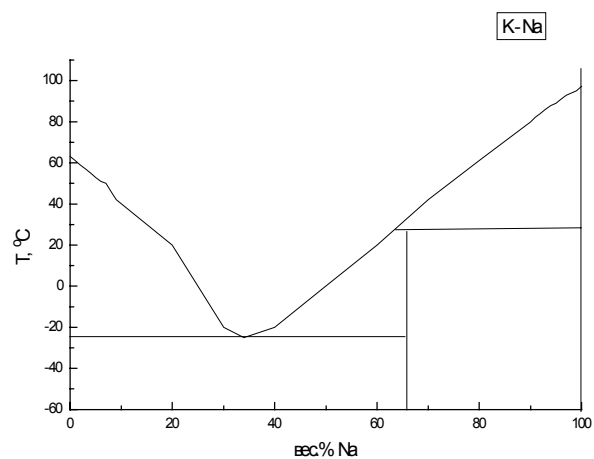
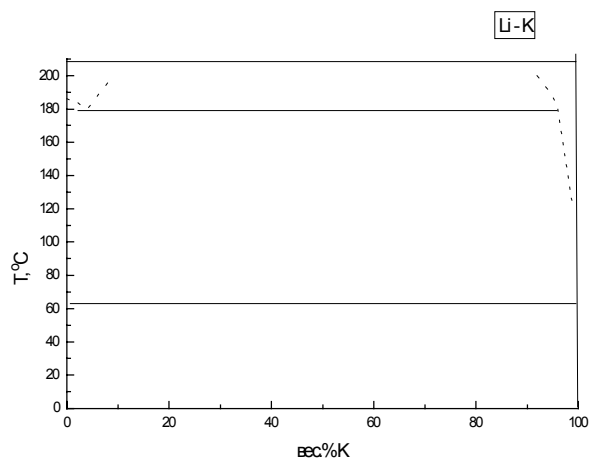
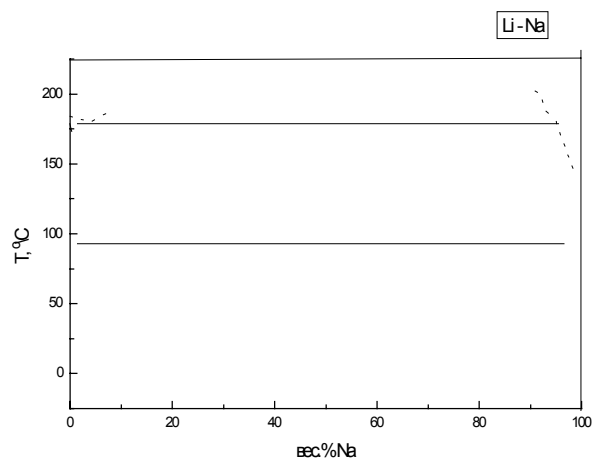
ГПУ  $a=3,11; c=5,092$ ) Na  $a=4,29$  А

K  $a=5,427$  А  $Z=2$

Rb  $a=5,70$  А

Cs  $a=6,141$  А





Энтальпии образования ( $-\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль).

(Энергии кристаллических решеток (E, кДж/моль)/

	MF	MCl	MBr	MI	MH	M <sub>2</sub> O	MOH
Li	616,9 (1033)	408,3	350,9	270,1 (740)	90,6 (929)	598	485
Na	575,4 (910)	411,1 (772)	361,4 (736)	289 (701)	56,4 (799)	418	426,3
K	568,6	436,7 (704)	393,9	333	47,7 (673)	330,1	418,4
Rb	557,5	435,3	393,9	333	47,7 (673)	330,1	418,4
Cs	554,8 (741)	442,8 (652)	405,0	347,7 (611)	42,3 (611)	317,6	417,1

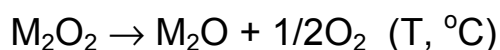
Энтальпии гидратации ионов ( $-\Delta H^\circ$ , кДж/моль).

ион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$-\Delta H$	536	423	339	318	280	489	347	318	276

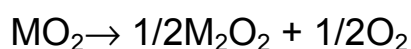
$\Delta G^\circ_s$ , (кДж/моль) растворения солей щелочных металлов.

ион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
$\text{F}^-$	+14	3	-26	-38	-59
$\text{Cl}^-$	-41	-9	-5	-8	-9
$\text{Br}^-$	-57	-17	-6	-7	-2
$\text{I}^-$	-78	-31	-12	-8	0
$\text{OH}^-$	-8	-42	-65	-75	-84
$\text{NO}_2^-$	+4	-13	-35	-	-
$\text{HCO}_3^-$	-	+3	-9	-14	-37
$\text{NO}_3^-$	-15	-7	0	-3	0
$\text{ClO}_4^-$	-	-16	11	13	14
$\text{S}^{2-}$	-	-69	-121	-135	-147
$\text{CO}_3^{2-}$	+17	-4	-36	-50	-73
$\text{SO}_4^{2-}$	-10	+1	+10	+2	-6

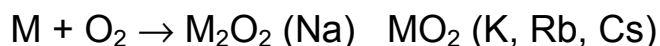
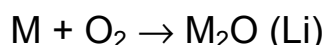
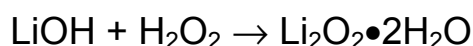
$\text{Э}_2\text{O}$			$\text{Э}_2\text{O}_2$	
Э	$\Delta H^\circ_f$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_f$ , кДж/моль	$\Delta H^\circ_f$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_f$ , кДж/моль
Li	-595,8	-526,1	-	-
Na	-416	-376,1	-510,4	-446,9
K	-363,2	-323,1	-495,8	-29,8
Rb	-332	-292,9	-	-
Cs	-317,1	-274	-402	-327,2



Li	Na	K	Rb	Cs
342	596	490	567	597



	Na	K	Rb	Cs
T	100	471	600	900
$\Delta H$	4,1	32,4	51,2	58,5



### Литература.

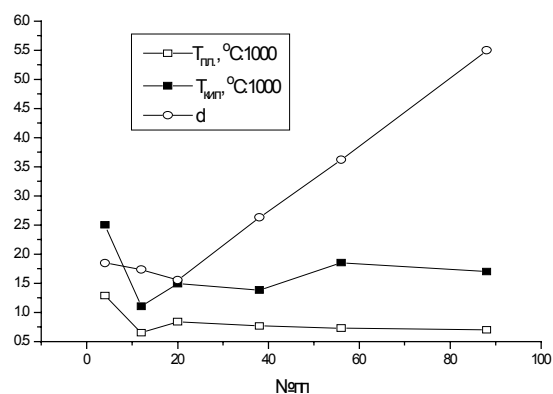
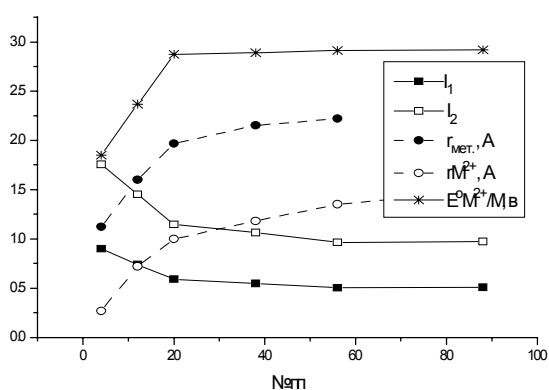
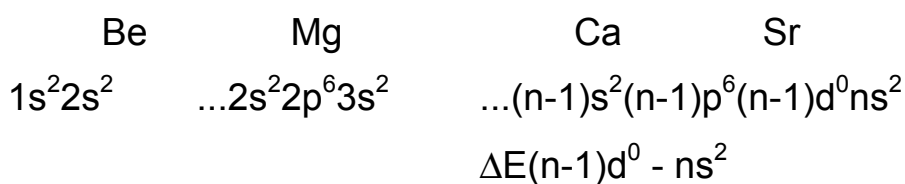
1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр.461-470.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.2, стр.57-66, 259-270.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.210-243.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр.8-26.

### Дополнительная литература.

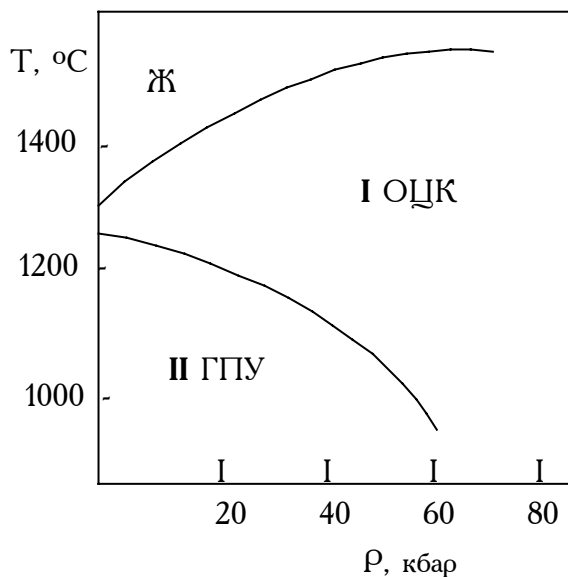
1. Ю.И.Остроушко, П.И.Бучихин, В.В.Алексеева, Т.Ф.Набойщикова, Г.А.Ковда, С.А.Щелокова, Р.Н.Алексеева, М.А.Маковецкая, "Литий, его химия и технология", М., "Атомиздат", 1960.

### 2Л3. Химия элементов II-а группы.

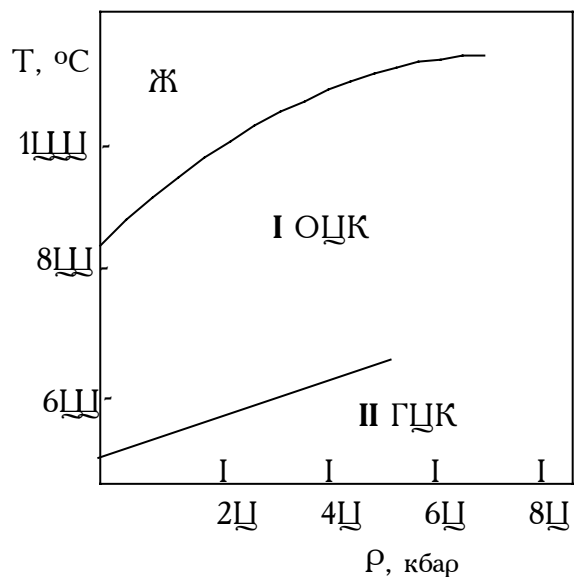
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
№ пп	4	12	20	38	56	88
$I_1$ , кДж/моль	899,2	737,5	589,6	549,2	502,7	509,1
$I_2$ , кДж/моль	1757	1450	1145	1064	965	975
$r_{мет.}, \text{Å}$	1,12	1,60	1,97	2,15	2,22	-
$rM^{2+}, \text{Å}$	~0,27	0,72	1,00	1,18	1,35	1,48
$E^{\circ}M^{2+}/M$ , в	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,91	-2,92
$T_{пл.}, ^{\circ}\text{C}$	1287	649	839	768	727	~700
$T_{кип.}, ^{\circ}\text{C}$	~2500	1105	1494	1381	~1850	~1700
$d_{20^{\circ}}, \text{г/см}^3$	1,848	1,738	1,55	2,63	3,62	5,5
$\Delta H^{\circ}_{пл.}, \text{кДж/моль}$	15	8,9	8,6	8,2	7,8	~8,5
$\Delta H^{\circ}_{исп.}, \text{кДж/моль}$	309	127,4	155	158	136	~113
$\rho_{20^{\circ}}, \text{мом}\cdot\text{см}$	4,46	7,46	3,5	23	50	100



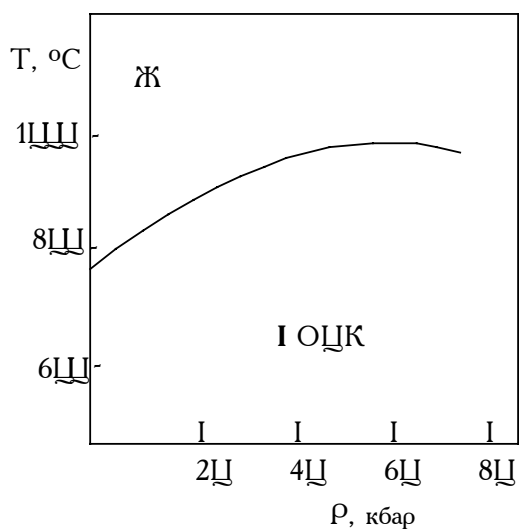




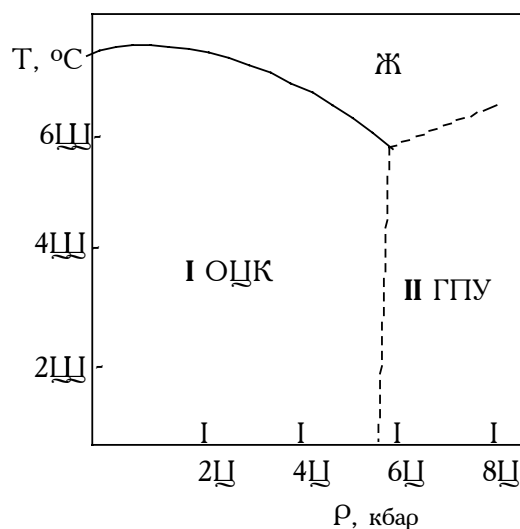
Be



Ca



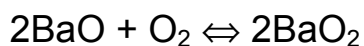
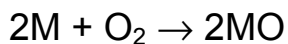
Sr



Ba

### Оксиды.

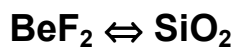
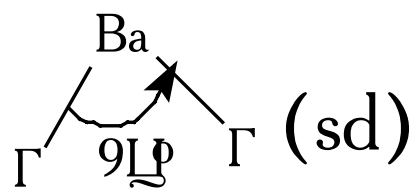
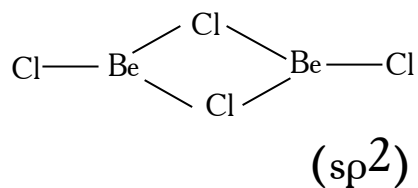
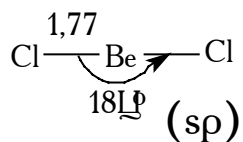
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
тип решетки	ZnS (вюрцит)	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$2530 \pm 50$	$2826 \pm 30$	$2613 \pm 30$	$2430 \pm 25$	$1923 \pm 25$



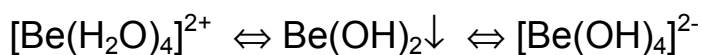
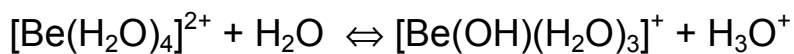
### Галогениды (тип решетки).

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
F	SiO <sub>2</sub> кварц	TiO <sub>2</sub> рутил	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
Cl	SiO <sub>2</sub> кеатит	CdCl <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> вюрцит	TiO <sub>2</sub> вюрцит	PbCl <sub>2</sub>
Br	SiO <sub>2</sub> кеатит	CdI <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> вюрцит	PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>
I	-	CdI <sub>2</sub>	CdI <sub>2</sub>	SrI <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub>

В газовой фазе:



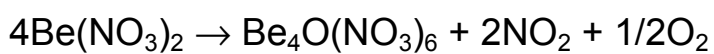
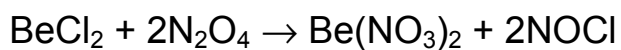
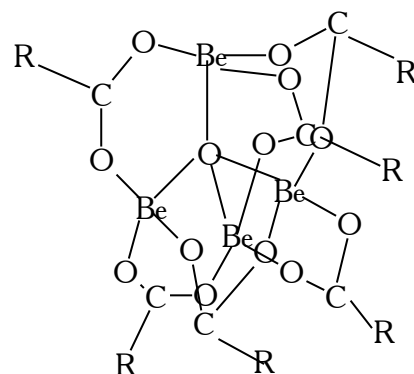
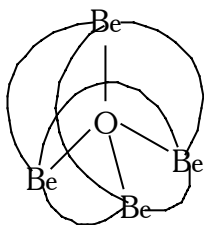
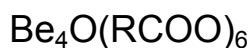
270° - кварц	кристобалит
227° - α ⇌ β	тридимит
Стеклообразные фазы.	

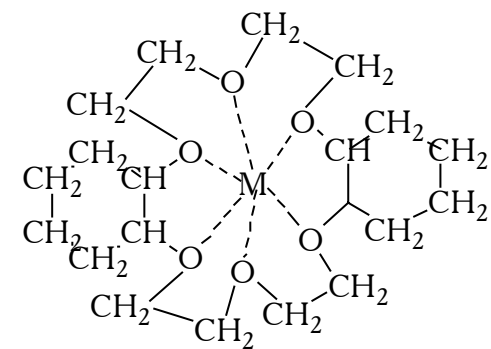
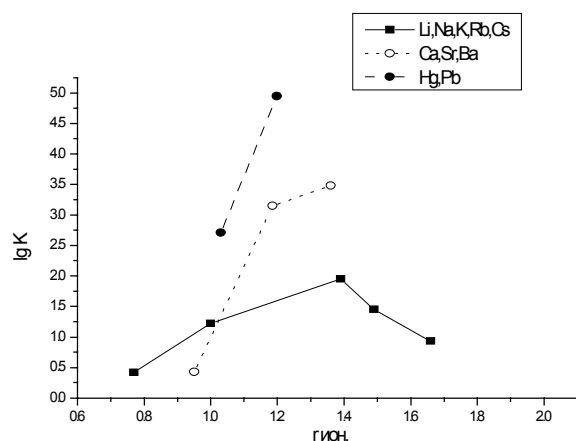


Растворимость гидроксидов (г/л 20°).

M(OH) <sub>2</sub>	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
растворимость	3•10 <sup>-4</sup>	3•10 <sup>-2</sup>	1,3	8	38

Be - к.ч. (2, 3) 4





дициклогексил-18-краун-6

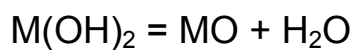
Энтальпии образования ( $-\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль)

(энергии кристаллических решеток  $E$ , кДж/моль).

Металл	MF <sub>2</sub>	MH <sub>2</sub>	MCl <sub>2</sub>	MBr <sub>2</sub>	MI <sub>2</sub>	MO	M <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
Mg	1123,4 (2922)	75,3	641,3	524,3 (2402)	364,0 (2317)	601,7 (3921)	460,7
Ca	1219,6 (2597)	186,2	795,8 (2226)	682,8	533,5 (2066)	635,1 (3515)	431
Sr	1216,3 (2458)	180,3	828,9 (2125)	717,6	558,1	592,0 (3310)	391,2
Ba	1207,1 (2366)	178,7	858,6	757,3 (1951)	602,1 (1841)	553,5 (3118)	363,2



M	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta G_{298}^\circ$ , кДж/моль	48,3	130,4	183,8	218,1
$T_{\text{разл.}}$ , °C	400	900	1280	1360



M	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль	81,0	109,2	125,2	149,4
$T_{\text{разл.}}$ , °C	300	390	466	700

## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр.447-460.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.2, стр.67-77, 271-280.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.159-181.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр.26-53.

## **Дополнительная литература.**

1. Д.Джонсон, "Термодинамические аспекты неорганической химии", М., "Мир", 1985, стр.86-105.

**2Л4.** Жесткие и мягкие кислоты и основания (© С.И.Горельский, 1991).

**Электроотрицательность** (Pauling). “Сила, удерживающая электроны и атомы в молекуле”.

A - A ( $E_1$ )      B -B ( $E_2$ )

A -B ( $E_3$ )

$$\Delta = E_3 - (E_1 + E_2)/2; |\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\frac{\Delta}{23,06}} \text{ (значения приведены в ккал/моль).}$$

Точка отсчета  $-\chi_F = 4,0$

Шкала относительная, размерность:  $\sqrt{\text{эВ}}$

Энергия ионного резонанса  $A^{\delta+} - B^{\delta-} \Leftrightarrow A^0 - B^0 \Leftrightarrow A^{\delta-} - B^{\delta+}$

$\chi_A < \chi_B$

$\chi_A > \chi_B$

пропорциональна квадрату разности электроотрицательности.

**Потенциал ионизации** - энергия, необходимая для удаления электрона (в  $\infty$ ) от частицы (атома, молекулы, иона).

**Сродство к электрону** - энергия, выделяющаяся при присоединении электрона (из  $\infty$ ) к частице .

$$IP(A) = EA(A^+) , IP(A^-) = EA^-(A)$$

Размерность этих величин: ЭВ.

$$\text{Энергия иона } E = \sum_{n=1}^{\infty} a_n q^n. \text{ При малых } q \text{ } E \sim a_1 q + a_2 q^2$$

$$q=1 \text{ } E = a_1 + a_2 = IP_1$$

$$q=-1 \text{ } E = -a_1 + a_2 = -EA. \text{ Решая систему, получим:}$$

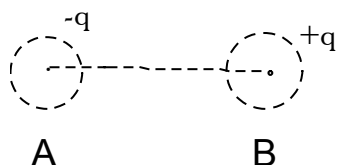
$$a_1 = (IP_1 + EA)/2 \text{ } a_2 = (IP_1 - EA)/2$$

$$\text{Электроотрицательность } \chi = \frac{\partial E}{\partial q} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \quad q^{n-1} = a_1 + 2a_2q^2 + 3a_3q^3 + \dots$$

При  $q=0$   $\chi=a_1$  - электроотрицательность атома.

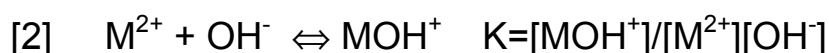
При малых  $q$   $\chi \sim a_1 + 2a_2q$ , т.е.  $2a_2$  - “скорость” изменения

электроотрицательности,  $\eta \equiv 1/2 \frac{\partial \chi}{\partial q} \approx a_2$  - параметр, названный жесткостью.



**Принцип Малликена:** в молекуле, находящейся в основном невозбужденном состоянии, электроотрицательности ионов равны.

$M^+$	IP, (эВ)	EA, (эВ)	$\chi$ (эВ)	$\eta$ (эВ)	$-\Delta G$ гидратации, кДж/моль	$\lg K_y$ [1]	$\lg K_y$ [2]
$Be^{2+}$	153,983	18,211	86,052	86,052	2487	4,92	
$Mg^{2+}$	80,143	15,035	47,589	32,554	1922	1,32	2,58
$Ca^{2+}$	50,908	11,871	31,389	19,518	1592	0,58	2,58
$Sr^{2+}$	43,6	11,030	27,315	16,285	1445	0,1	0,8
$Ba^{2+}$	37	10,004	23,502	13,498	1304	-0,3	0,6
$Ra^{2+}$	34	10,147	22,073	11,926	1259		

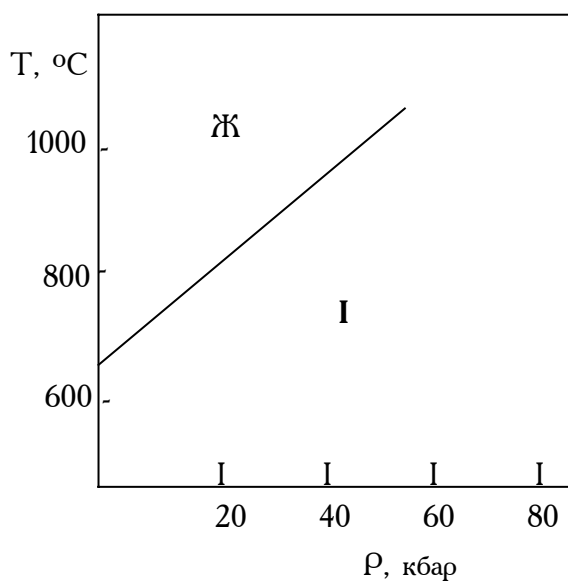


### Литература.

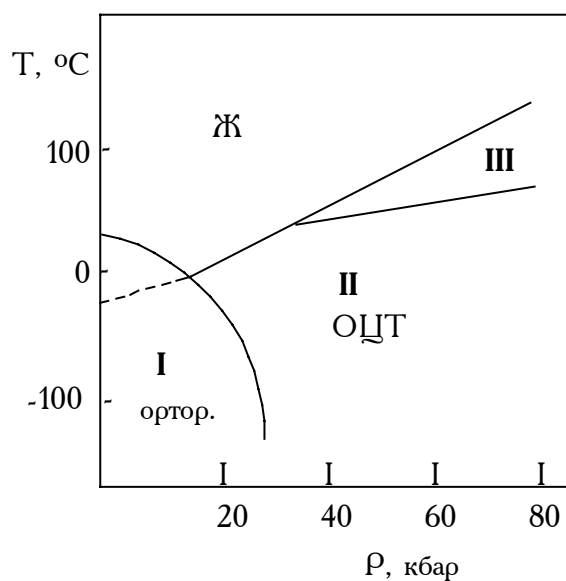
1. R.G.Pearson Inorg. Chem. 1998, 27, p.734-740.
2. R.G.Pearson Survey of Progress in Chtmistry, 1969, v.5.
3. R.G.Pearson “Hard and saft acids and bases”,
4. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, О.А.Осипов, Г.В.Цинцадзе “Жестко-мягкие взаимодействия в вкоординационной химии”, изд-во Ростовского университета, 1986.
5. “Реакционная способность и пути реакций” (под ред. Г.Клопмана), М.,”Мир”, 1977.

## 2Л5. Химия элементов III-а группы.

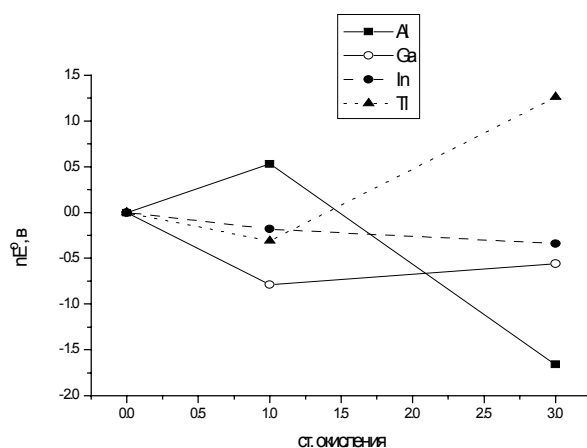
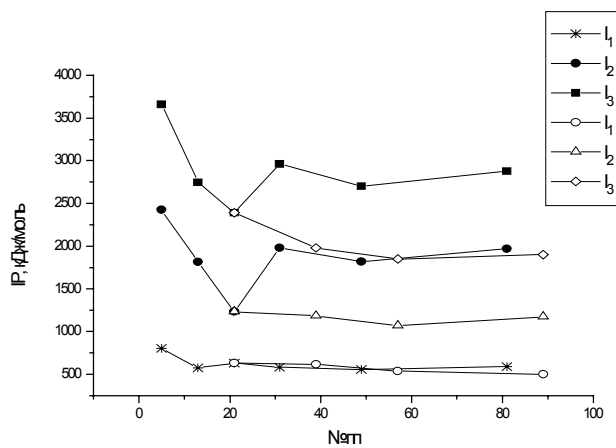
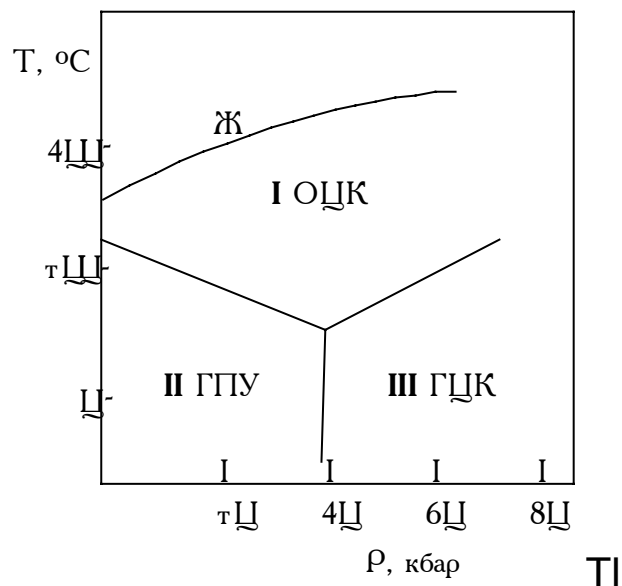
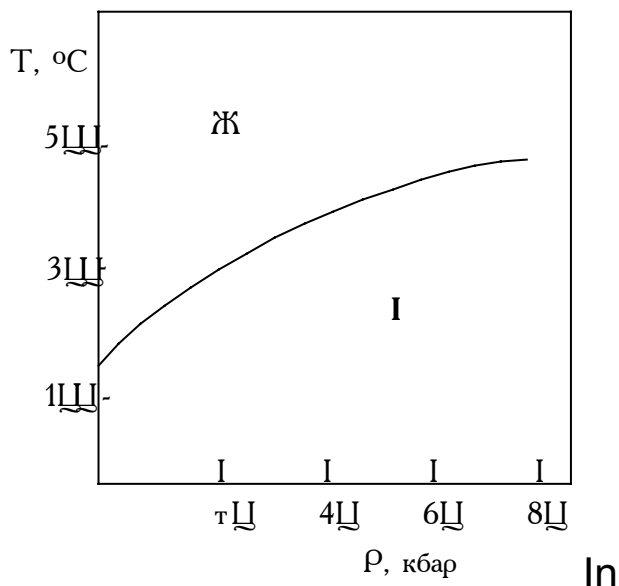
	B	Al	Ga	In	Tl
№ пп	5	13	31	49	81
$I_1$ , кДж/моль	800,5	574,4	578,6	558,2	589,1
$I_2$ , кДж/моль	2426,5	1816,1	1978,8	1820,2	1970,5
$I_3$ , кДж/моль	3658,7	2744,1	2962,3	2704,0	2877,4
$r_{\text{мет.}}, \text{Å}$	0,8-0,9	1,43	1,35	1,67	1,70
$r_{\text{ионн.}}, \text{Å} \quad M^{3+}$	0,27	0,535	0,62	0,801	0,885
$M^+$	-	-	1,20	1,40	1,50
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	2180	660,4	29,8	156,6	303,3
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	~3650	2467	2403	2080	1457
$d(20^\circ) \text{ г/см}^3$	2,35	2,699	5,904	7,31	11,85
$\Delta H_{\text{пл.}}^\circ$ , кДж/моль	23,6	10,5	5,59	3,26	4,31
$\Delta H_{\text{исп.}}^\circ$ , кДж/моль	504,5	290,8	270,3	231,8	166,3
$\Delta H_{\text{ат.}}^\circ$ , кДж/моль	571,1	321,7	286,2	243,1	230,7
$E \quad M^{3+}/M$ , в	-0,87	-1,66	-0,56	-0,34	+1,26
$E \quad M^+/M$ , в	-	0,53	-0,79	-0,18	-0,31
твёрдость, ед. Мооса	11	2,75	1,5	1,2	1,2-1,3
$\rho$ , мом•см	$6,7 \cdot 10^4$	2,655	27	8,37	18



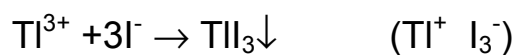
Al



Ga



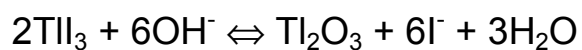
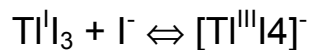
$TlI_3$  - изоморфен  $NH_4I_3$ ,  $CsI_3$ .



$$E^\circ Tl^{3+}/Tl^+ = 1,25 \text{ В}$$

$$E^\circ I_2/I^- = 0,54 \text{ В}$$

$$E^\circ I_3^-/3I^- = 0,55 \text{ В}$$



Субгалогениды алюминия.

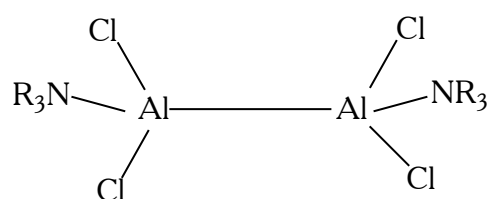
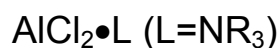
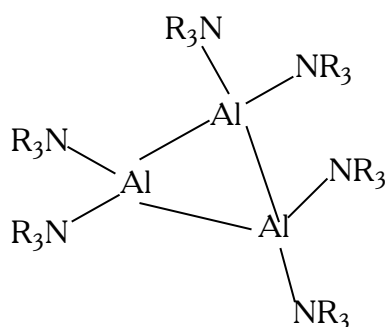
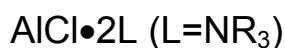
	AlF	AlCl	AlBr	AlI
$\Delta H^\circ_{\text{обр.}}, \text{ кДж/моль}$	-393	-188	-126	-46
$\Delta H^\circ_{\text{дисс.}}, \text{ кДж/моль}$	-105	-46	-50	-59





## Свойства галогенидов Tl(I).

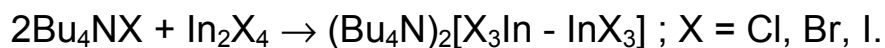
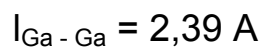
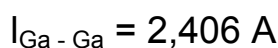
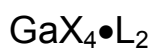
	TlF	TlCl	TlBr	TlI
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	322	431	460	442
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	826	720	815	823
окраска	белая	белая	золотистая	золотистая
растворимость, г/100 г $\text{H}_2\text{O}$	80	0,33	0,058	0,006
структура	NaCl	CsCl	CsCl	-
$\Delta H^\circ_f$ , кДж/моль	-326	-204	-173	-124



Ga, In (I)

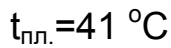
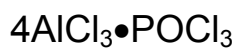
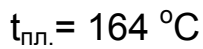
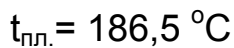


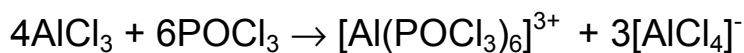
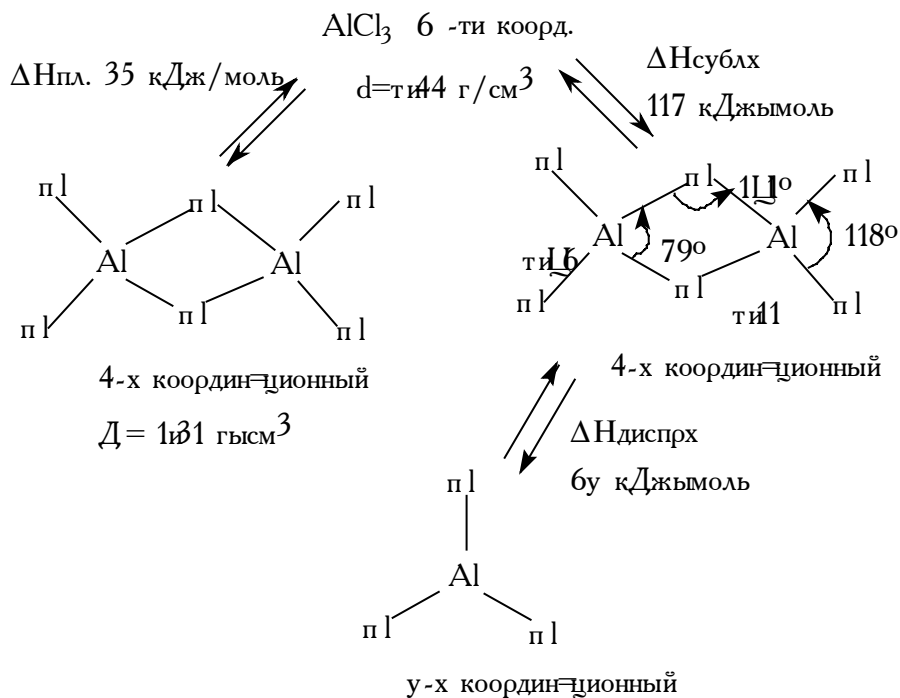
Ga, In (II)



## Свойства тригалогенидов алюминия.

	$\text{AlF}_3$	$\text{AlCl}_3$	$\text{AlBr}_3$	$\text{AlI}_3$
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1290	192,4	97,8	189,4
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ (суб.)	1272	180	256	382
$\Delta H^\circ_{\text{возг.}}$ , кДж/моль	1498	707	527	390



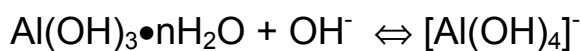
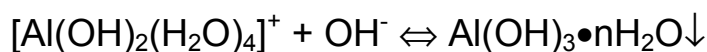


$\text{GaF}_3$  (6 координац.)  $T_{\text{пл.}} = 1000^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{субл.}} \approx 950^\circ\text{C}$

$\text{GaCl}_3$  (4 координац.)  $T_{\text{пл.}} = 77,8^\circ\text{C}$

$(\text{NEt}_4)(\text{GaCl}_5)$  к.ч. = 5

$\text{TiX}_4^-$  (X = Cl, Br, I)  $\text{Ti}_2\text{X}_9^{3-}$  (ббиктаэдр)  $I_{\text{Ti-Ti}} = 2,81 \text{ \AA}$



аморф. $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma - \text{AlO}(\text{OH})$  (бёмит)  $\rightarrow \alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$  (байерит)  $\rightarrow \gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$

(гидрагелит)  $\rightarrow \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$

$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  - корунд  $d = 4,0 \text{ г/см}^3$

рубин +  $\text{Cr}^{\text{III}}$  - красный

сапфир +  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  - голубой

аметист +  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  - фиолетовый

топаз +  $\text{Fe}^{\text{II}}$  - золотистый

## Производство металла.

млн.т/год	1900	1960	1973	1974
Al	0.0057	4.67	13.6	14
Cu	0.50	4.40	8.79	
Zn	0.48	3.07	6.28	
Pb	0.88	2.63	4.42	

Электролиз расплава шихты: 80-85%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 5,7%  $\text{CaF}_2$ , 5-7%  $\text{AlF}_3$ , 2-8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $I = 10^5 \text{ A}$ ,  $U \sim 4,5 \text{ в}$  ( $0,7 \text{ A/см}^2$ )ю

На производство 1 т алюминия расходуется: 1,89 т  $\text{Al}_2\text{O}_3$

0,45 т угля (анод)

0,07 т  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

15000 кВт

## Литература.

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр.427-446.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.2, стр.281-305.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.32-71.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр.54-67, 365-381.

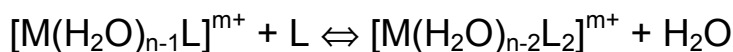
## Дополнительная литература.

## 2Л6. Комплексные соединения.

Константы устойчивости.



$$K_1 = [M(H_2O)_{n-1}L]^{m+} / [M(H_2O)_n]^{m+} [L];$$



$$K_2 = [M(H_2O)_{n-2}L_2]^{m+} / [M(H_2O)_{n-1}L]^{m+} [L];$$

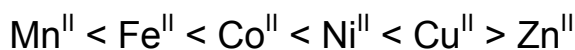


$$K_n = [ML_n]^{m+} / [M(H_2O)_{n-1}]^{m+} [L].$$



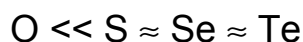
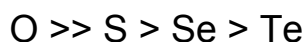
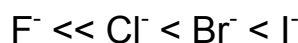
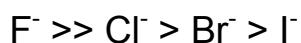
$$\beta_n = [ML_n]^{m+} / [M(H_2O)_n]^{m+} [L]^n$$

Ряд Ирвинга-Вильямса:

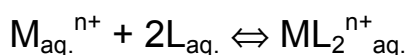


Для элементов класса "а":

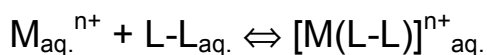
класса "в":



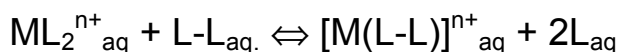
Хелатный эффект (дентатность лиганда).



$$\beta_L = [ML_2^{n+}] / [M^{n+}][L]^2$$



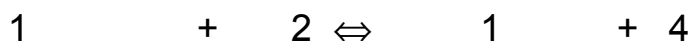
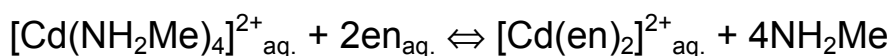
$$\beta_{L-L} = [M(L-L)]^{n+} / [M^{n+}][L-L]$$



$$K = \beta_{L-L} / \beta_L$$

$$\beta_{L-L} > \beta_L \quad K > 1$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$



	$\lg \beta$	$\Delta H^\circ_m$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_m$ , кДж/моль	$T\Delta S^\circ$ , кДж/моль
$[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{Me})_4]^{2+}$	6,55	-57,32	-37,41	-19,91
	13,53		-72,20	+19,98
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	10,62	-56,48	-60,67	4,19
	14,11		-80,51	24,04
$\Delta_i$	4,07	+0,84	-23,6	+24,1
	0,58		-3,34	+4,08

### 1893 г А.Вернер (1912 г N.P.)

координационная сфера, координационное число (к.ч.).

к.ч. = 2  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Au}^I$ ,  $\text{Hg}^{II}$ .

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  - линейный

к.ч. = 3  $\text{Hg}^{II}$   $[\text{HgI}_3]^-$ ;  $\text{Cu}^I$   $[\text{Cu}(\text{tur})_3]\text{Cl}$

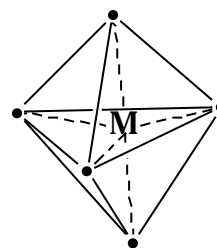
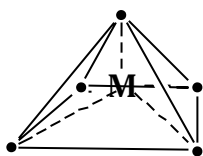
плоский треугольник  $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]\text{ClO}_4$

к.ч. = 4 тетраэдр, плоский квадрат

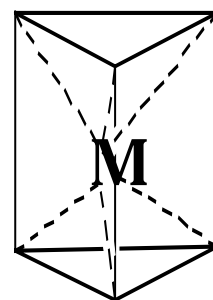
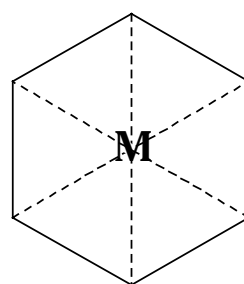
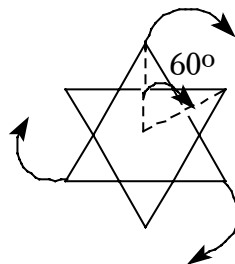
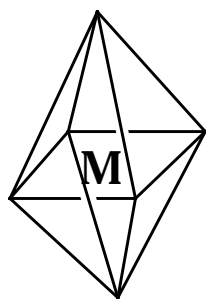
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$   $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

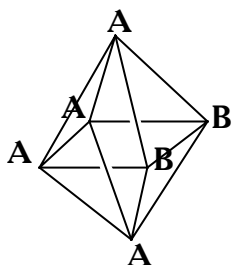
цис-, транс-изомерия ( $\text{MA}_2\text{B}_2$ )

к.ч. = 5  $[\text{GaCl}_5]^{2-}$

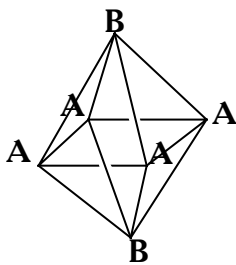


к.ч. = 6

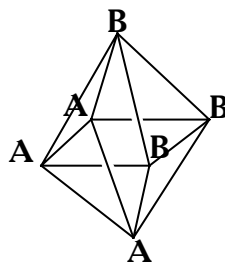




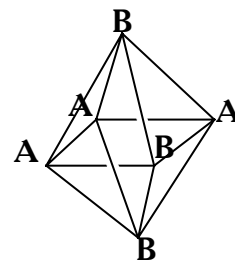
цис- $MA_4B_2$



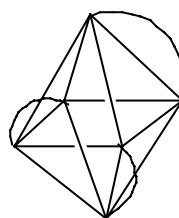
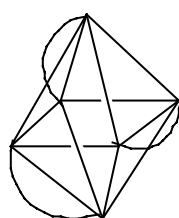
транс-  $MA_4B_2$



fac-  $MA_3B_3$

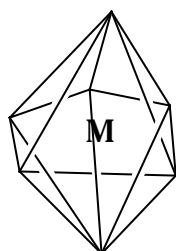
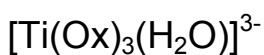
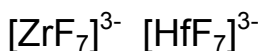
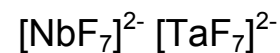


mer-  $MA_3B_3$

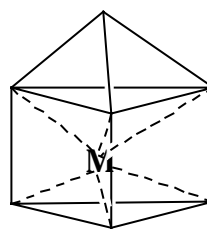


D, L -  $M(L-L)_3$  (зеркальная  
изомерия)

к.ч. =7

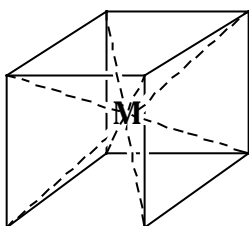


пентагональная  
бипирамида

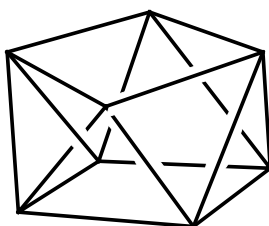


одношапочная  
треугольная  
призма

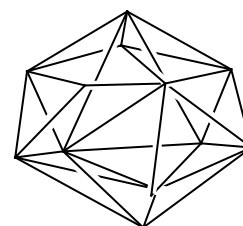
к.ч. =8



куб  $[IF_8]^-$

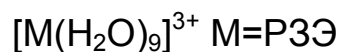
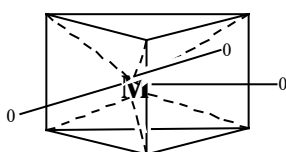


Архимедова антипризма:  $\rho [Mo(CN)_8]^{4-}$   
 $[ZrF_8]^{4-}$ ;  $U(CH_3COO)_4$



додекаэд

к.ч. = 9



к.ч. > 9 (10,12) 4f, 5f-элементы:  $[Th(C_2O_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$

Изомерия.

Конформационная:  $[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$

квадрат  $\Leftrightarrow$  тетраэдр (при нагревании раствора).

Геометрическая:

цис-, транс-  $\text{MA}_2\text{B}_2$  (квадрат);

$\text{MA}_2\text{B}_4$  (октаэдр);

mer-, fac-  $\text{MA}_3\text{B}_3$ .

Оптическая  $\text{M}(\text{L} - \text{L})_3$  октаэдр. (  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ;  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ).

Ионизационная:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_3$

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2 \Leftrightarrow [\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

Гидратная изомерия:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \Leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

фиолетовый      зелено-голубой      темно-зеленый

Связевая изомерия:

$\text{CNS}^- (\text{SCN}^-)$ ;  $\text{NO}_2^- (\text{ONO}^-)$ .

Координационная изомерия:

$[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{CN})_6] \Leftrightarrow [\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6] \Leftrightarrow [\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$

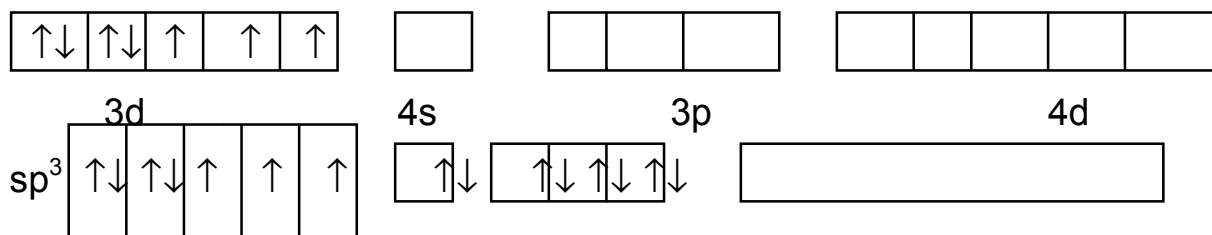
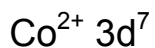
Полимеризационная изомерия:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

к.ч.	ат.орбитали	тип гибридизации	геометрия
2	s p <sub>x</sub>	sp	линейная
3	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub>	sp <sup>2</sup>	треугольник
4	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> p <sub>z</sub>	sp <sup>3</sup>	тетраэдр
4	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	dsp <sup>2</sup> , sp <sup>2</sup> d	квадрат
5	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> p <sub>z</sub> dz <sup>2</sup>	dsp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d	триг. бипирамида
5	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> p <sub>z</sub> dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	dsp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d	квадр. пирамида
6	s p <sub>x</sub> p <sub>y</sub> p <sub>z</sub> dz <sup>2</sup> dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup> , sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	октаэдр



Парамагнетизм.  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$  (чисто спиновое значение 0).

$$n = 0 \quad \mu = 0$$

$$n = 1 \quad \mu = \sqrt{3} \sim 1,8 \text{ м.Б. (магнетоны Бора)}$$

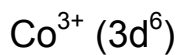
$$n = 2 \quad \mu = \sqrt{8} \sim 2,8 \text{ м.Б.}$$

$$n = 3 \quad \mu = \sqrt{15} \sim 3,87 \text{ м.Б.}$$

$$n = 4 \quad \mu = \sqrt{24} \sim 5 \text{ м.Б.}$$

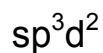
$$n = 5 \quad \mu = \sqrt{35} \sim 5,9 \text{ м.Б.}$$

$\text{Ni}^{2+}$	тетраэдрические	квадратные	октаэдрические
	$\mu \sim 2,8 \text{ м.Б.}$	$\mu = 0$	$\mu \sim 2,8 \text{ м.Б.}$
	$sp^3$	$dsp^2$	$sp^3d^2$



$$\mu = 0$$

$$\mu \sim 5 \text{ м.Б.}$$



внутрисферный

внешнесферный

внутриорбитальный

внешнеорбитальный

низкоспиновый

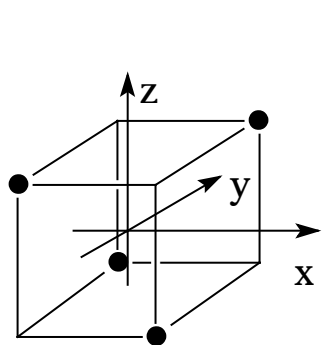
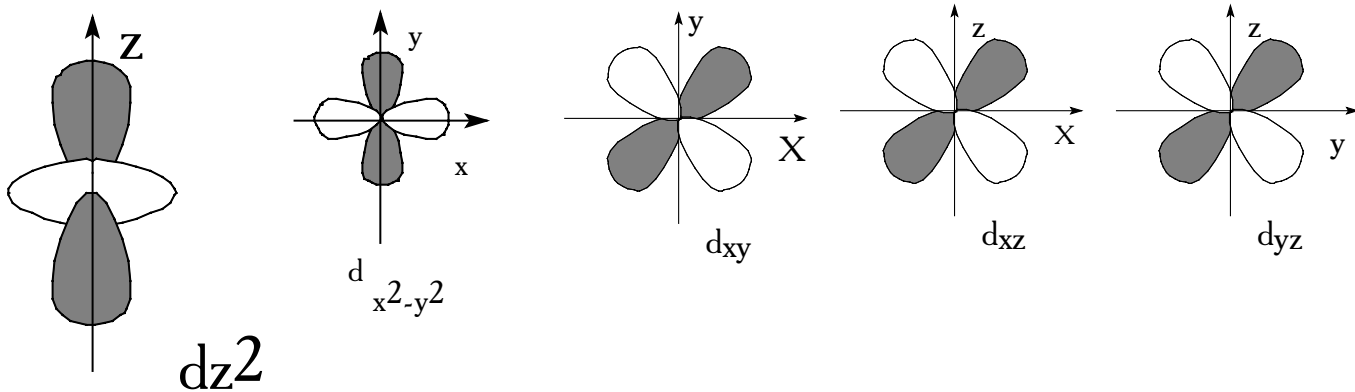
высокоспиновый



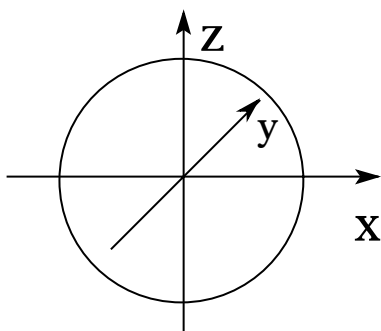
## 2Л7. Теория кристаллического поля.

1929 г Г.Бете (ФТТ)

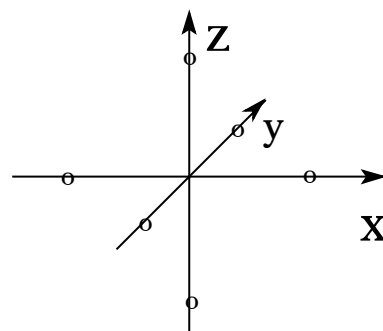
1953 г Ван Флек, ...



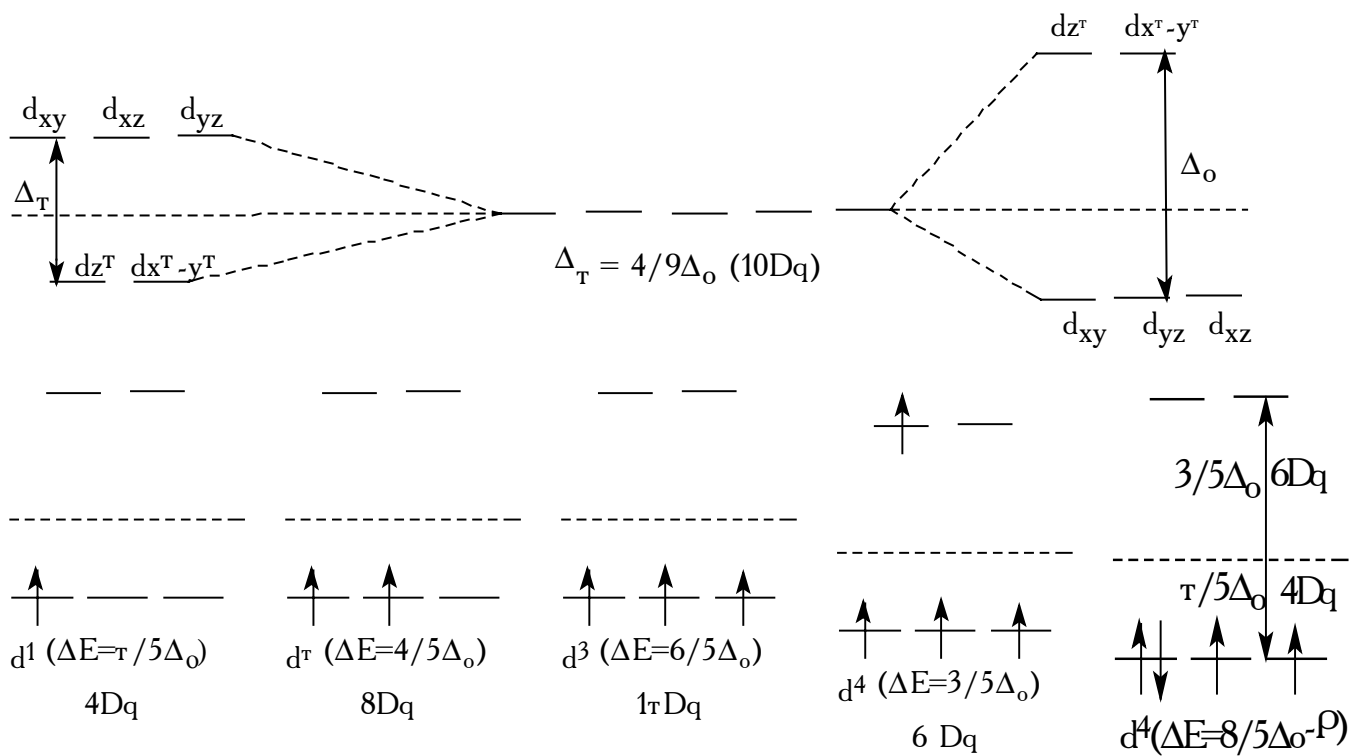
тетраэдрическое поле



сферическое поле



октаэдрическое поле



$d^4$	высокоспиновое	$t_{2g}^3 e_g^1$	$3/5\Delta_o > 8/5\Delta_o - P$	$P > \Delta_o$
	низкоспиновое	$t_{2g}^4 e_g$	$8/5\Delta_o - P > 3/5\Delta_o$	$\Delta_o > P$
$d^5$	высокоспиновое	$t_{2g}^3 e_g^2$	$6/5\Delta_o - 5/5\Delta_o = 0$	
	низкоспиновое	$t_{2g}^5 e_g$	$10/5\Delta_o - 2P > 0$	$\Delta_o > P$
$d^6$	высокоспиновое	$t_{2g}^4 e_g^2$	$8/5\Delta_o - 6/5\Delta_o - P$	
	низкоспиновое	$t_{2g}^6 e_g$	$12/5\Delta_o - 3P > 2/5\Delta_o - P$	$\Delta_o > P$
$d^7$	высокоспиновое	$t_{2g}^5 e_g^2$	$10/5\Delta_o - 6/5\Delta_o - 2P$	
	низкоспиновое	$t_{2g}^6 e_g^1$	$9/5\Delta_o - 3P > 4/5\Delta_o - 2P$	$\Delta_o > P$
$d^8$	высокоспиновое	$t_{2g}^6 e_g^2$	$6/5\Delta_o - 3P$	
$d^9$	высокоспиновое	$t_{2g}^6 e_g^3$	$3/5\Delta_o - 4P$	
$d^{10}$	высокоспиновое	$t_{2g}^6 e_g^4$	$\Delta E = )$	

Значения величин расщепления кристаллическим полем ( $\Delta_o$ ) и энергии спаривания (P).

Эл.конфиг.	ион	лиганды	P, $\text{см}^{-1}$	$\Delta_o, \text{см}^{-1}$	СПИНОВ.СОСТ.
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	6 $\text{H}_2\text{O}$	23 500	13 900	В.С.
	$\text{Mn}^{3+}$	6 $\text{H}_2\text{O}$	28 000	21 000	В.С.
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	6 $\text{H}_2\text{O}$	25 500	7 800	В.С.
	$\text{Fe}^{3+}$	6 $\text{H}_2\text{O}$	30 000	13 700	В.С.
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	6 $\text{H}_2\text{O}$	17 600	10 400	В.С.
		6 $\text{CN}^-$		33 000	Н.С.
	$\text{Co}^{3+}$	6 $\text{F}^-$	21 000	13 000	В.С.
		6 $\text{NH}_3$		23 000	Н.С.
$d^7$	$\text{Co}^{2+}$	6 $\text{H}_2\text{O}$	22 500	9 300	В.С.

## 2Л7. Теория поля лигандов (ТПЛ), ММО.)

Спектрохимический ряд лигандов:

$\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{phen} \sim \text{bipy} > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{ЭДТК} > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

( $\pi$ -акцепторы,  $\sigma$ -доноры)

( $\sigma$ -доноры)

( $\pi$ -доноры,  $\sigma$ -доноры)

π-акцепторы, σ-доноры.

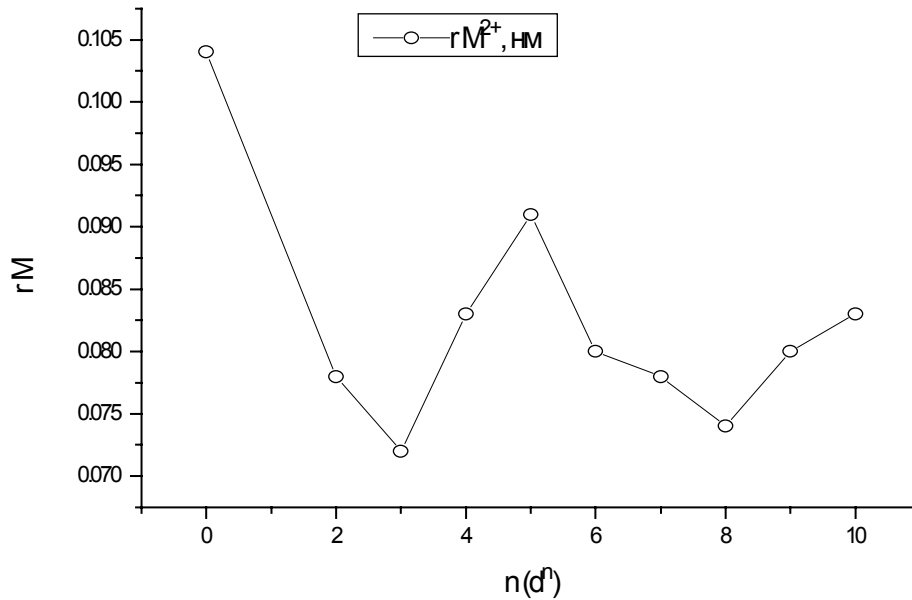
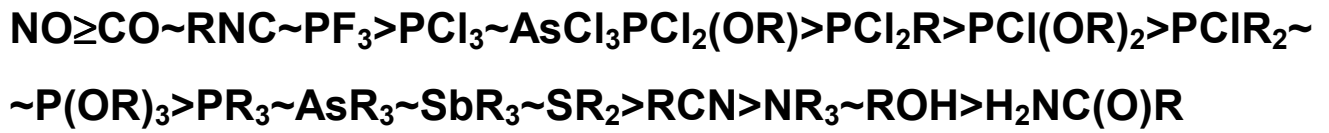


Рис.1. Изменение радиусов двухзарядных катионов ( $\text{Ca}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ ).

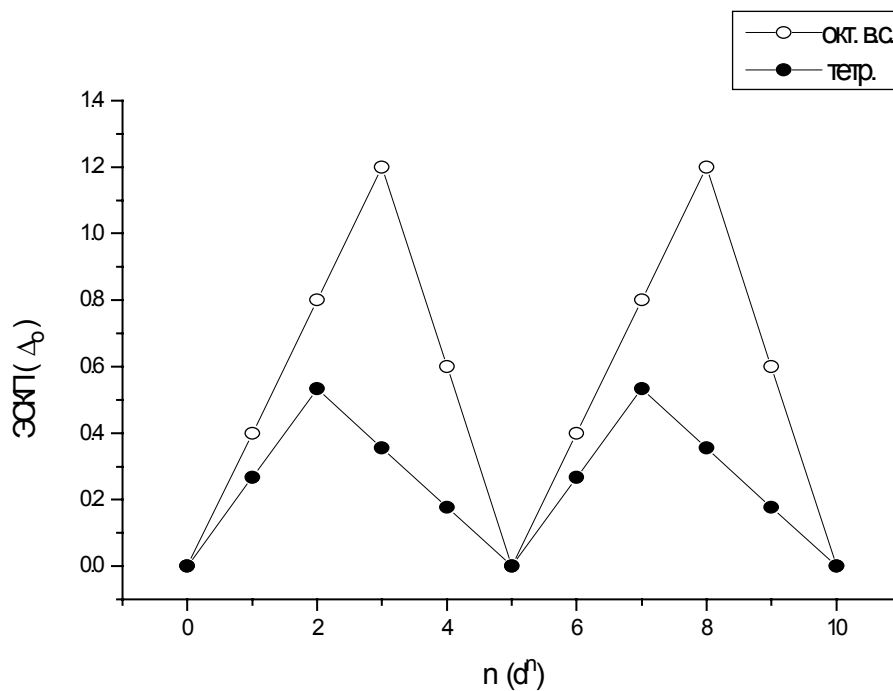


Рис.2. Энергия стабилизации кристаллическим полем ( $\Delta_o$ ).

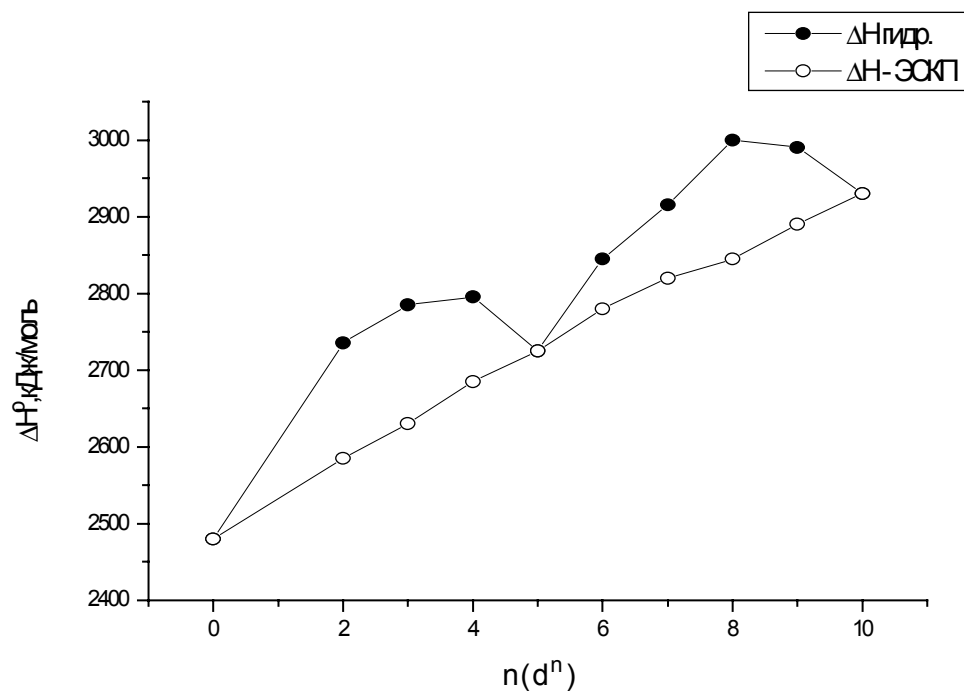
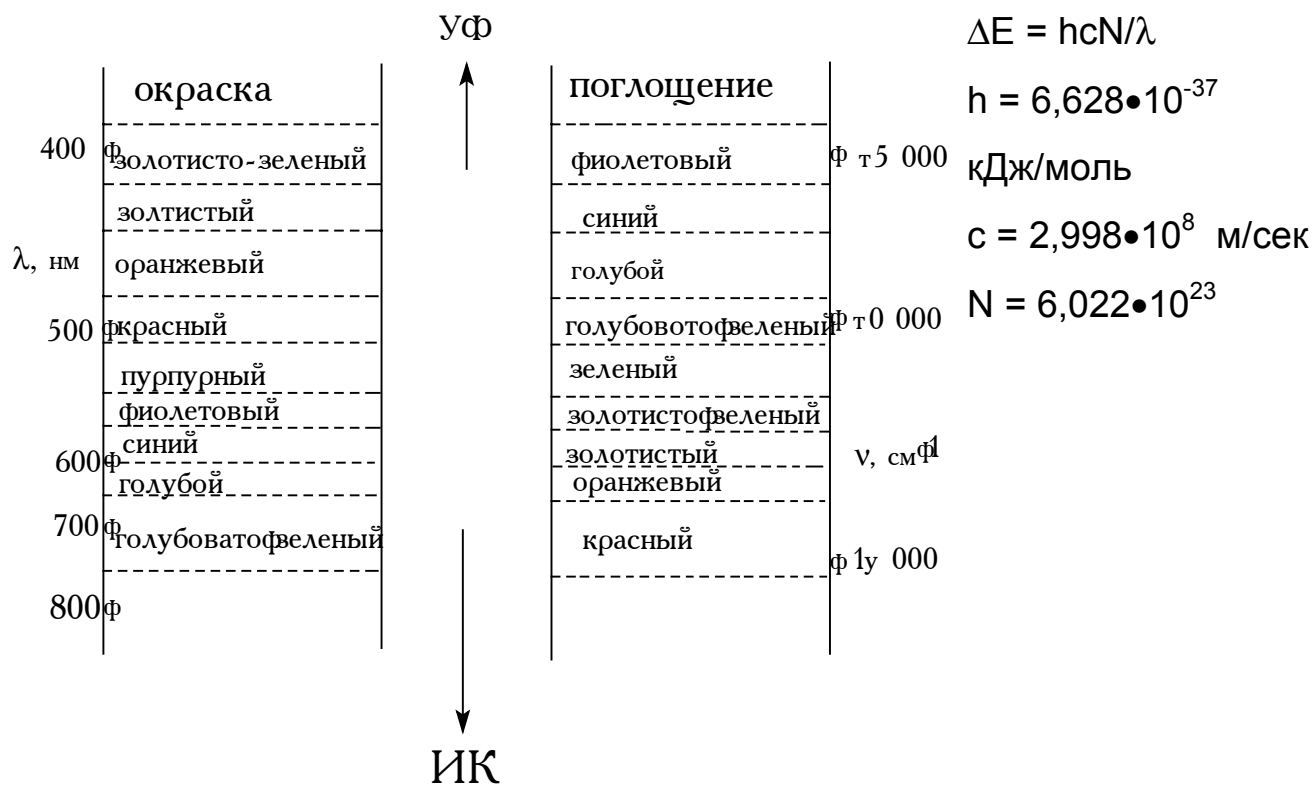


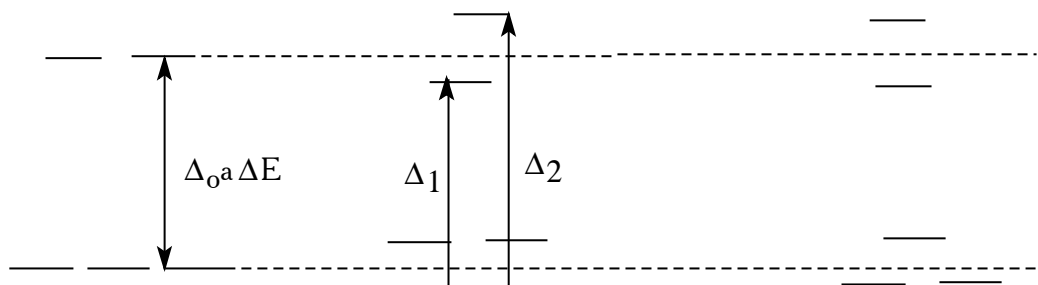
Рис.3. Энтальпия гидратации  $M^{2+}$ :  $M^{2+} + \infty H_2O \rightarrow M^{2+}_{aq}$ .

Спектральные характеристики соединений Ti(III) -  $d^1$ .

Соединение	окраска	$\nu$ , $cm^{-1}$	$\mu$ , м.Б.
$CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	фиолетовая	19 900, 16 000	1,79
$[Ti(ur)_6]_3$	голубая	17 550, 14 700	1,77
$TiCl_3 \cdot 3CH_3CN$	голубая	17 100, 14 700	1,68
$TiCl_3 \cdot 3Py$	зеленая	16 600(assim.)	1,63
$TiCl_3 \cdot 3THF$	зел.-голубая	14 700, 13 500	1,76
$TiCl_3 \cdot (диоксан)_3$	зел.-голубая	15 500, 13 400	1,69
$(NH_4)_3[TiF_6]$	фиолетовая	19 000, 15 100	1,78
$(PyH)_3[TiBr_6]$	оранжевая	11 400, 9 650	1,80
$(Bu_4N)_3[Ti(CNS)_6]$	темно-фиолетовая	18 400(assim.)	1,91



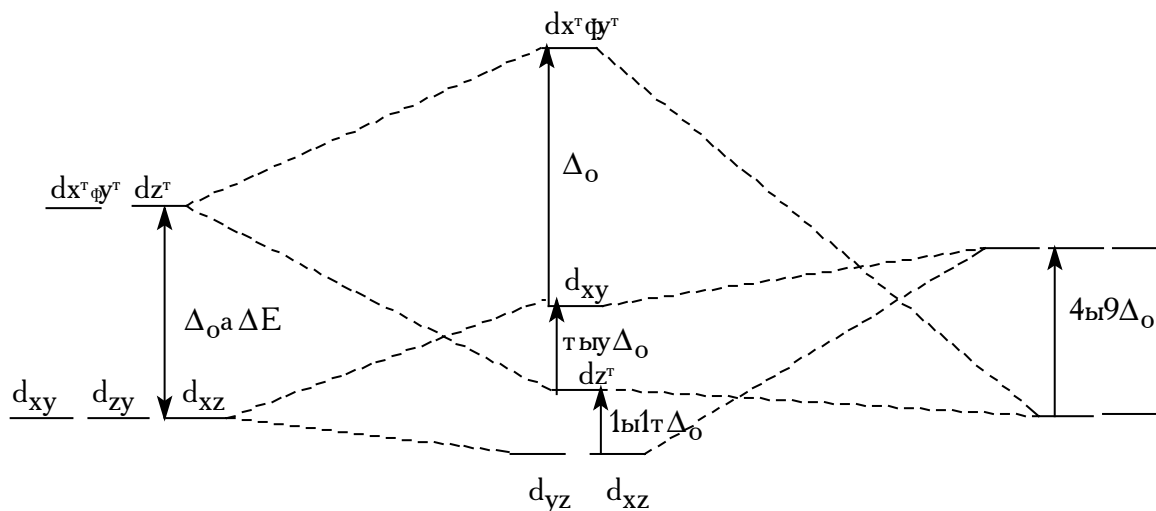
Эффект Яна-Теллера.

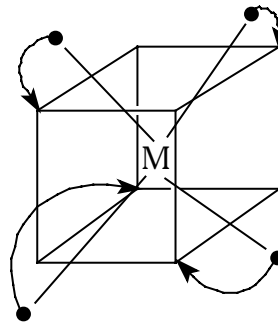
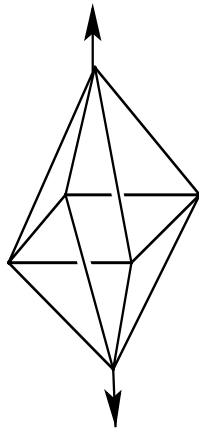


$d^1, d^2, d^4, d^6$  (в.с.),  $d^7$  (в.с.),  $d^8$  (в.с.),  $d^9$ .

Отсутствует  $d^3, d^6$  (н.с.).

Геометрическое искажение.





$(d^7, d^8, d^9)$

Термы: символы

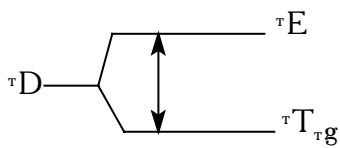
$L = 0 \ 1 \ 2 \ 3$

S P D F

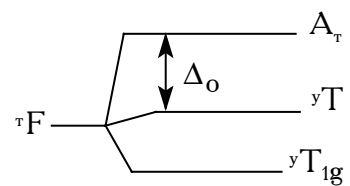
$d^x$ :  $x = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad 9$   
 $\quad \quad \quad {}^2D \quad {}^3F \quad {}^4F \quad {}^5D \quad {}^5D \quad {}^4F \quad {}^3F \quad {}^2D$   
 $\quad \quad \quad x = 5 \quad \quad {}^6S$

Расщепление термов в октаэдрическом поле.

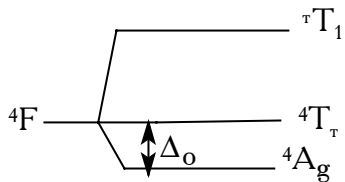
$d^1$



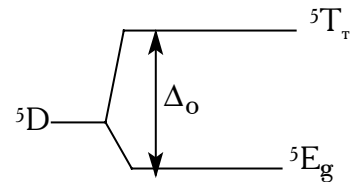
$d^2$



$d^3$



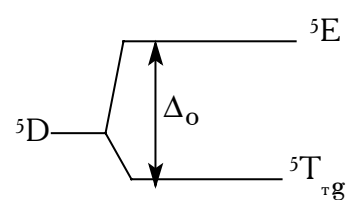
$d^4$



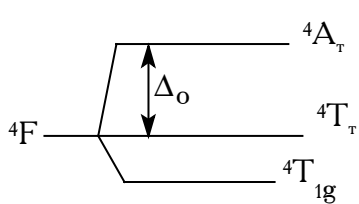
$d^5$



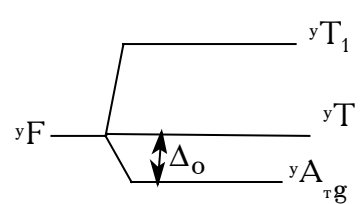
$d^6(B.C.)$



$d^7(B.C.)$



$d^8(B.C.)$



Молярные коэффициенты экстинкции (л/см•моль).

коэф.эк.	тип перехода	тип комплекса
$10^{-3}$ -1	запрещенный по спину и четности	$d^5$ окт; $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
1-10	-"- разр. по спину, запр. по четности	тетр. $d^5$ ; $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
$10^{-10^2}$	запрещенный по спину и четности запр. по спину, разр. по четности	ков.тетр. $d^5$ окт.комп. с орг.лиг., тетр.-квад. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
$10^2$ - $10^3$	разрешенные по спину, запр. по четности  разрешенные по спину и четности	тетр. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ; низкосим. квадратные полосы переноса заряда (ППЗ)
$10^2$ - $10^4$	разрешенные по спину, запр. по четности	низкосим. ков.(асас-..)
$10^3$ - $10^4$	разрешенные по спину и четности	переходы с переносом заряда

## 2Л8. Комплексные соединения (ММО).

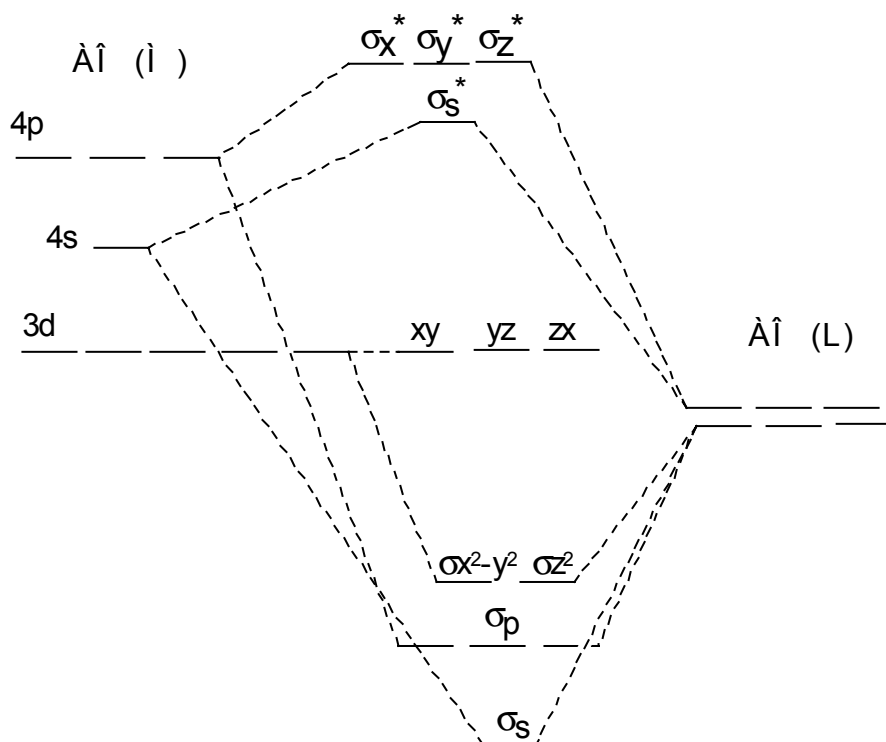


Рис.1. Схема молекулярных (граничных) орбиталей для октаэдрических комплексов (без  $\pi$ -связывания).

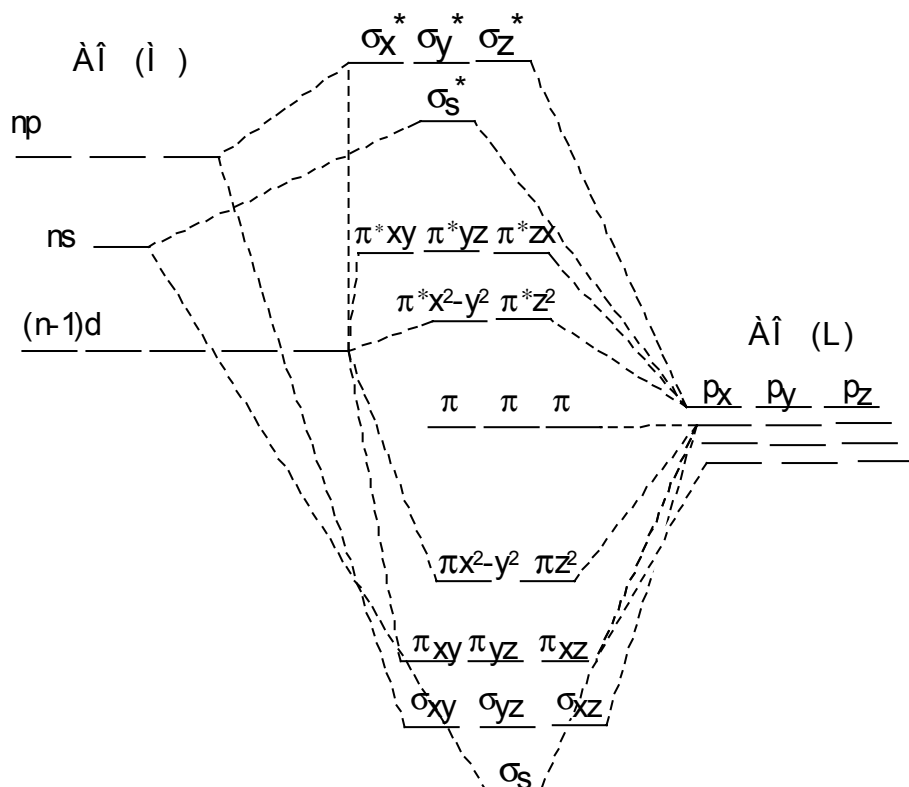


Рис.2. Схема молекулярных (граничных) орбиталей для тетраэдрических комплексов  $ML_4$  (с  $\pi$ -связыванием).



Полосы переноса заряда в тетраэдрических оксоанионах.

	Соединение	$\nu$ поглощения, $\text{см}^{-1}$	окраска
$d^0$	$\text{VO}_4^{3-}$	36 900	ббесцветный
$d^0$	$\text{CrO}_4^{2-}$	26 800	желтый
$d^0$	$\text{MnO}_4^-$	18 700	фиолетовый
$d^1$	$\text{MnO}_4^{2-}$	14 000	зеленый
$d^0$	$\text{MoO}_4^{2-}$	43 200	бесцветный
$d^0$	$\text{WO}_4^{2-}$	50 300	бесцветный
$d^0$	$\text{TcO}_4^-$	34 600	бесцветный
$d^0$	$\text{ReO}_4^-$	43 700	бесцветный

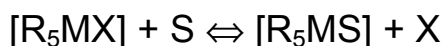
Окрашенные пероксосоединения  $\text{O}_2^{2-}$  ( Ti(IV), V(V), Cr(VI) ), сульфосоли, сульфиды -  $\text{S}^{2-}$ .

## 2Л9. Реакционная способность комплексных соединений.

Параметры реакции обмена воды в  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ .

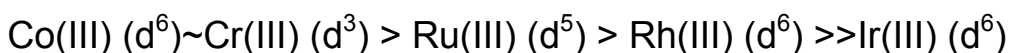
	$d^0$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
M	$\text{Sc}^{3+}$		$\text{V}^{3+}$	$\text{Cr}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
$k, \text{сек}^{-1}$	$2 \cdot 10^7$		$1,2 \bullet 10^2$	$8,3 \bullet 10^9$	$3,1 \bullet 10^6$	$3 \bullet 10^6$	$2,5 \bullet 10^6$	$3,6 \bullet 10^4$	$7,4 \bullet 10^9$	$2 \bullet 10^7$
$\Delta H, \text{кДж/моль}$					8,1	8	11,5	12,3		
M		$\text{V}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$		$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$				$\text{Ga}^{3+}$
$k, \text{сек}^{-1}$		$3 \bullet 10^3$	$5 \bullet 10^{-7}$		$2,6 \bullet 10^3$	$\sim 10^3$				$2 \bullet 10^3$
$\Delta H, \text{кДж/моль}$			26,7							6,3
M						$\text{Rh}^{3+}$				$\text{In}^{3+}$
$k, \text{сек}^{-1}$						$4 \bullet 10^{-8}$				$2 \bullet 10^5$
$\Delta H, \text{кДж/моль}$						33				

## Реакции сольволиза.

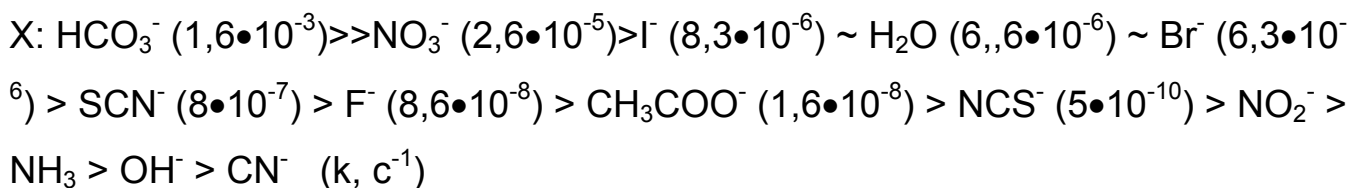
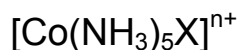


### 1. Влияние центрального атома:

M	$[M(NH_3)_5Cl]^{2+}$		цис- $[M(en)_2Cl_2]^+$		транс- $[M(en)_2Cl_2]^+$	
	$10^7 k, c^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$10^7 k, c^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$	$10^7 k, c^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$
Co(III)	17	23	2500	22	320	27
Cr(III)	73	24	3300	21	220	23
Ru(III)	8,0	23	450	21	-	-
Rh(III)	0,6	24	10	-	0,9	25
Ir(III)	~0,001	-	-	-	0,005	29



### 2. Природа уходящей группы:



### 3. Влияние других лигандов комплекса.

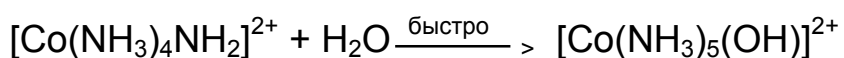
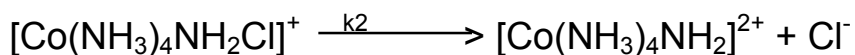
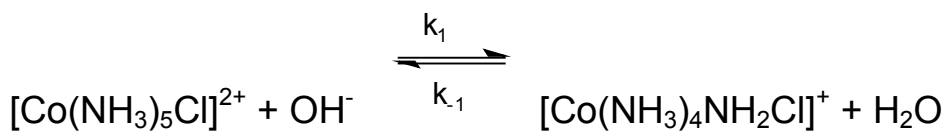
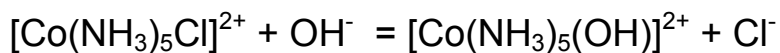
Константы скорости реакции акватации цис- и транс- $[Co(en)_2ACl]^{n+}$  ( $10^5 k, c^{-1}$  25°).

A	цис-	транс-
OH	1200	160
Cl	24	3,5
Br	14	4,5
NCS	1,1	0,005
NH <sub>3</sub>	0,05	0,005
H <sub>2</sub> O	0,16	-
VN	-	8,2
N <sub>3</sub>	20	22
NO <sub>2</sub>	11	98

I тип. Скорость зависит от природы лиганда, но не чувствительна к по-  
 ложению лиганда, относительно уходящей группы.

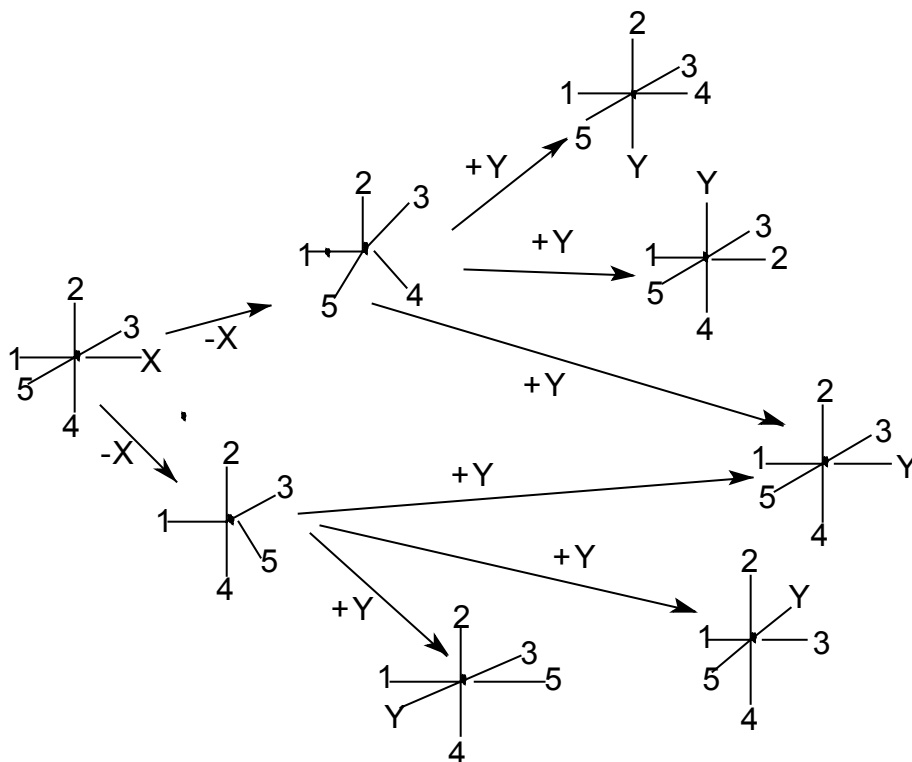
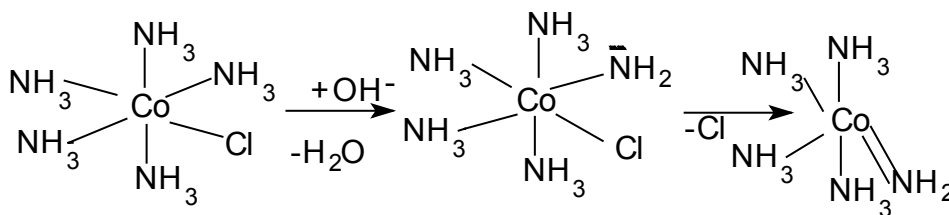
II тип. Скорость зависит от природы лиганда в транс-положении, но ма-  
 ло зависит от цис-положения.

### Основной гидролиз.

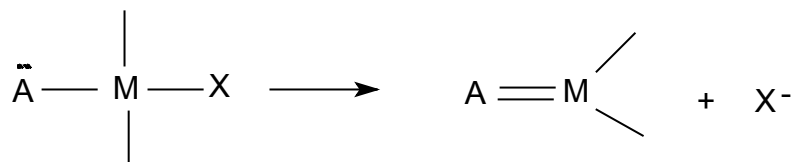


$$-d[\text{комп.}]/dt = k_2 K [\text{комп.}][\text{OH}^-]/(1 + K[\text{OH}^-])$$

$$\text{при } K[\text{OH}^-] \ll 1 \quad -dc/dt = K' [\text{комп.}][\text{OH}^-]$$



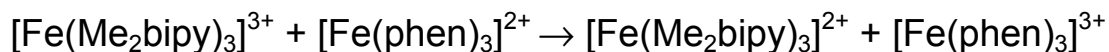
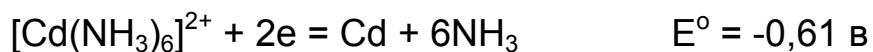
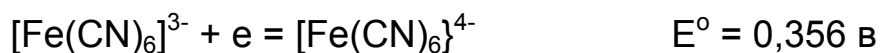
$\pi$ -донор (A)



Изменение конфигурации катионов транс-[CoL<sub>4</sub>AX]<sup>n+</sup> в реакции акватации.

			Продукт реакции, %	
L <sub>4</sub>	A	X	цис-	транс-
NH <sub>3</sub>	Cl	Cl	55	45
en	OH	Cl	75	25
en	Cl	Cl	35	65
en	Br	Br	30	70
en	NCS	Br	45	55
en	CH <sub>3</sub> COO	Cl	75	25

### Окислительно-восстановительные реакции.



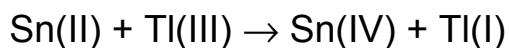
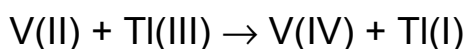
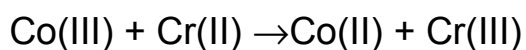
$$t = 25^{\circ}, k > 10^8 \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

	Реагенты	электронная конфигурация	$k_2, (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$\Delta G=0$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$10^5$
	$[\text{Os}(\text{bipy})_3]^{2+} + [\text{Os}(\text{bipy})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$5 \cdot 10^4$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$7,4 \cdot 10^2$
	$[\text{IrCl}_6]^{3-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$10^3$
	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 e_g + t_{2g}^5$	1,1
$\Delta G \neq 0$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$10^8$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$3,8 \cdot 10^5$
	$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{RuCl}_6]^{3-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$2,5 \cdot 10^9$

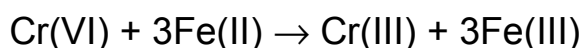
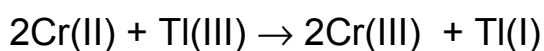
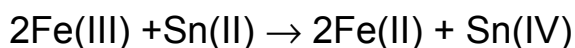
Мостиковая связь:  $M^I - L - M^{II}$ .

Комплиментарность реакций (red - ox).

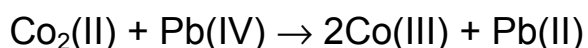
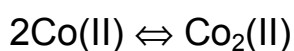
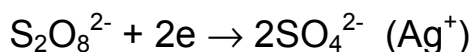
комплиментарные:



некомплиментарные :



Катализ некомплиментарных реакций.



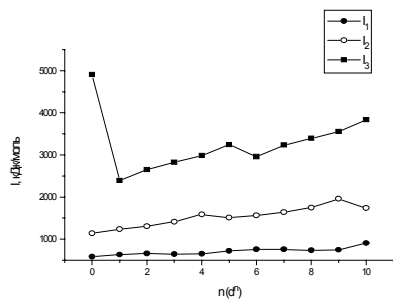
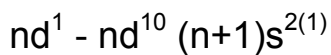
### **Литература (2Л6-2Л9).**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр.482-498.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр.48-160.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.414-462.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1991, ч.1, стр.311-338, 1994, ч.2, стр.561-585.

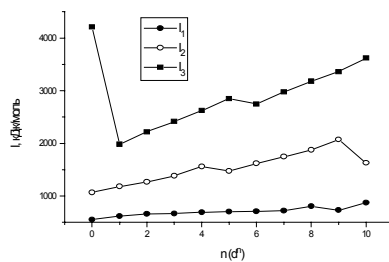
### **Дополнительная литература.**

1. И.Б.Берсукер, "Электронное строение и свойства координационных соединений", Л., "Химия", 1976.
2. Д.Киперт, "Неорганическая стереохимия", М., "Мир", 1985.
3. Э.Ливер, "Электронная спектроскопия неорганических соединений", М., "Мир", 1987.

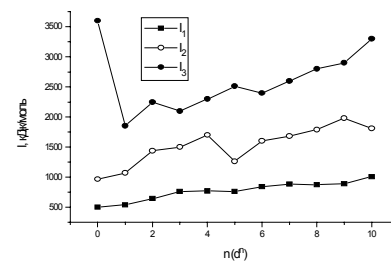
## 2Л10. Переходные (d) металлы.



а



б



в

Рис.1. Изменение потенциалов ионизации переходных металлов: а - 3d-ряд; б - 4d-ряд; в - 5d-ряд.

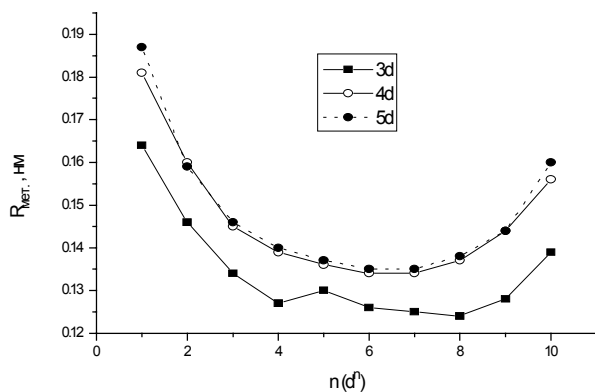


Рис.2. Изменения металлических радиусов в рядах переходных металлов.

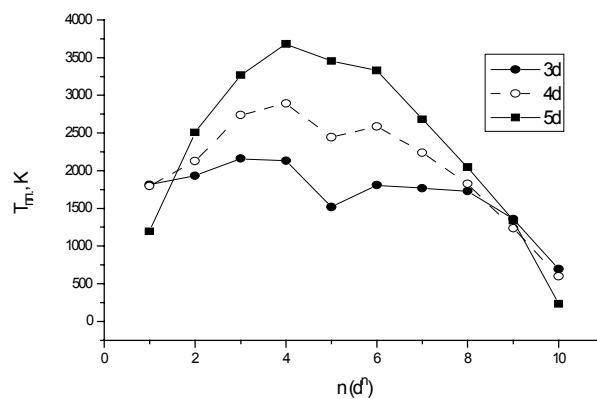


Рис.3. Температуры плавления переходных металлов.

Металл	структура	плотность, г/см <sup>3</sup>	Т <sub>пл.</sub> , °С	χ, ом <sup>-1</sup> •см <sup>-1</sup> (0 °С)
Sc	ГЦК	3	1200	-
Ti	ГПУ	4,5	1660	1,2•10 <sup>4</sup>
V	ОЦК	6,0	1710	-
Cr	ОЦК	6,9	1600	6,5•10 <sup>4</sup>
Mn	ОЦК, тетр.	7,4	1260	1,1•10 <sup>4</sup>
Fe	ОЦК, ГЦК	7,9	1535	11,2•10 <sup>4</sup>
Co	ГЦК, ГПУ	8,7	1490	16•10 <sup>4</sup>

Ni	ГЦК	8,9	1450	$16 \bullet 10^4$
Cu	ГЦК	8,9	1083	$64,5 \bullet 10^4$
Zn	ГПУ	7,1	419	$18,1 \bullet 10^4$

Величины электродных потенциалов переходных металлов.

Элемент	$E^{\circ}M/M^{2+}$ , в	$E^{\circ}M^{2+}/M^{3+}$ , в	Элемент	$E^{\circ}M/M^{2+}$ , в	$E^{\circ}M^{3+}/M^{3+}$ , в
Sc	2,08		Fe	0,44	-0,77
Ti	1,63	0,37	Co	0,28	-1,82
V	1,2	0,26	Ni	0,25	(-1,68)
Cr	0,91	0,41	Cu	-0,34	>-2
Mn	1,18	-1,51	Zn	0,76	

Свойства монооксидов.

Состав	$-\Delta H^{\circ}_f$ , ккал/моль	$\Delta S^{\circ}$ , кал/моль•град	структурный тип
TiO	124,2	8,3	NaCl
Vo	100	9,3	NaCl
MnO	92,1	14,3	NaCl
Fe <sub>0,95</sub> O	63,8	13,7	NaCl
CoO	57,1	12,7	NaCl
NiO	57,3	9,1	NaCl
CuO	37,6	10,2	PtS
ZnO	83,3	10,4	ZnS

Свойства оксидов M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Состав	$-\Delta H^{\circ}_f$ , ккал/моль	$\Delta S^{\circ}$ , кал/моль•град	структурный тип
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	363,4	18,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> корунд
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	296	23,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	272,7	19,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	228,4	26,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> выс.дав.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196,8	20,9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



### Свойства оксидов $M_3O_4$ .

Состав	$-\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , кал/моль•град	структурный тип
$Mn_3O_4$	331,4	26,9	$MgAl_2O_4$
$Fe_3O_4$	267,8	35	$MgAl_2O_4$
$Co_3O_4$	~204	24,5	

### Свойства дихлоридов переходных металлов.

Соединение	$-\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , кал/моль•град	структурный тип
$TiCl_2$	123,6	25,3	$CdI_2$
$VCl_2$	~100	23,2	$CdI_2$
$CrCl_2^*$	~97	27,7	иск. $TiO_2$ рутил
$MnCl_2$	115,2	28	$CdCl_2$
$FeCl_2$	81,9	28,7	$CdCl_2$
$CoCl_2$	75	25,4	$CdCl_2$
$NiCl_2$	73	23,3	$CdCl_2$
$CuCl_2^*$	51,6	25,9	$CdI_2$ иск.
$ZnCl_2$	99,6	26,6	$ZnCl_2$

\* - эффект Яна-Теллера

$CrCl_2$  ( $d^4$ ):  $4i$  Cr - Cl 2,39 Å;  $2l$  Cr-Cl 2,91 Å.

### Свойства тригалогенидов переходных металлов.

Соединение	$-\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , кал/моль•град	структурный тип
$TiCl_3$	172,5	33,4	$BiI_3$
$VCl_3$	140	31,3	$BiI_3$
$CrCl_3$	132	29,4	$BiI_3$
$FeCl_3$	95,7	35	$BiI_3$

## Литература.

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр.478-481.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр.9-32, 204-207, 333-338.
3. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр.439-443.

## Дополнительная литература.

1. Д.Джонсон, "Термодинамические аспекты неорганической химии", М., "Мир", 1985, стр.175-235.

### 2Л11. Химия элементов IV-б группы.

	Ti	Zr	Hf
N пп	22	40	72
электр.строение	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$
rM, А	1,448	1,60	1,564
rM <sup>4+</sup> , А	0,605	0,87	0,84
rM <sup>3+</sup> , А	0,69		
rM <sup>2+</sup> , А	0,80	1,09	
T <sub>пл.</sub> , °C	1667	1852	2222
T <sub>кип.</sub> , °C	3285	4200	4456
ΔH <sub>пл.</sub> , кДж/моль	18,8	19,2	~25
ΔH <sub>кип.</sub> , кДж/моль	425(11)	567(11)	571(25)
ΔH <sub>ат.</sub> , кДж/моль	469(4)	612(11)	611(17)
d, г/см <sup>3</sup>	4,50	6,51	13,28
ρ мом•см <sup>-1</sup>	42	40	35,1
T <sub>ГПУ↔ОЦК</sub> , °C	882	863	1740
T <sub>Т-I,II,III</sub> , °C	640(50)		1800
P, кбар	8(0,7)		30

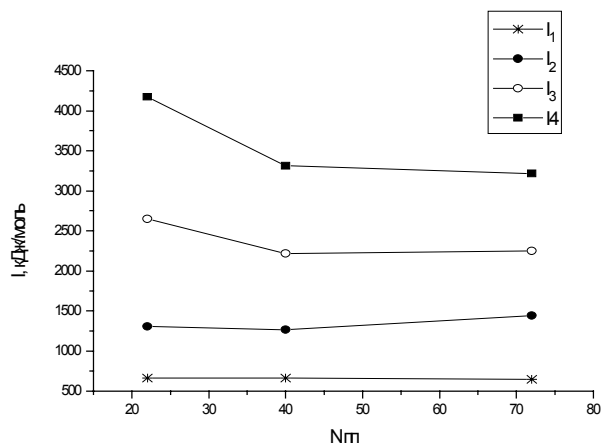


Рис.1. Изменение ионизационных потенциалов Ti - Zr - Hf.

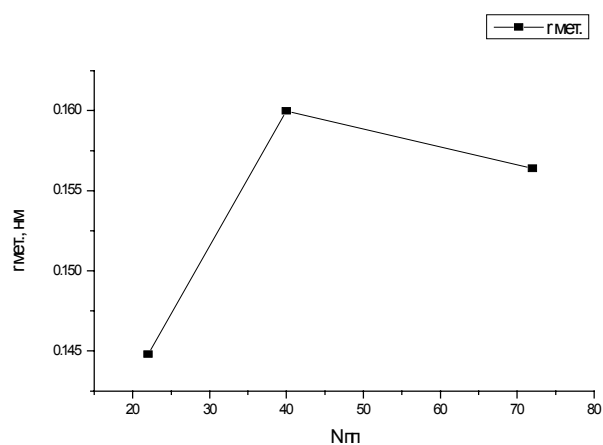
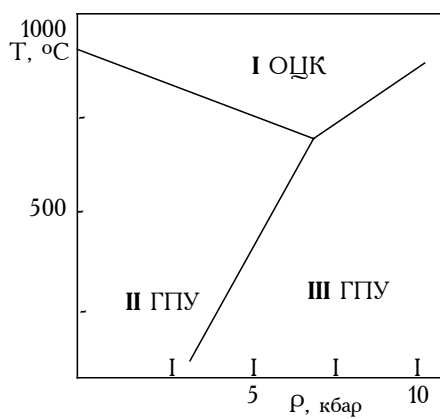
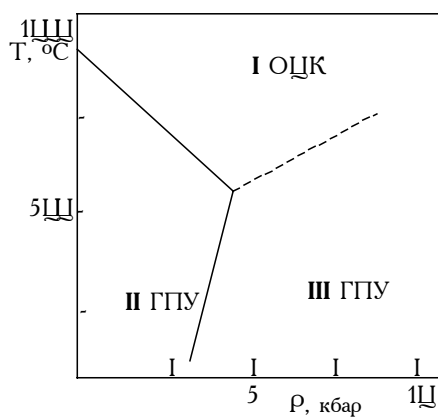


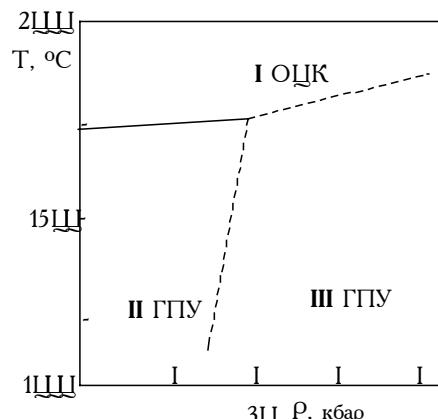
Рис.2. Изменение металлических радиусов для Ti -Zr - Hf.



Ti



Zr



Hf

Рис.3. Фазовые P -Т диаграммы высокого давления Ti, Zr, Hf.

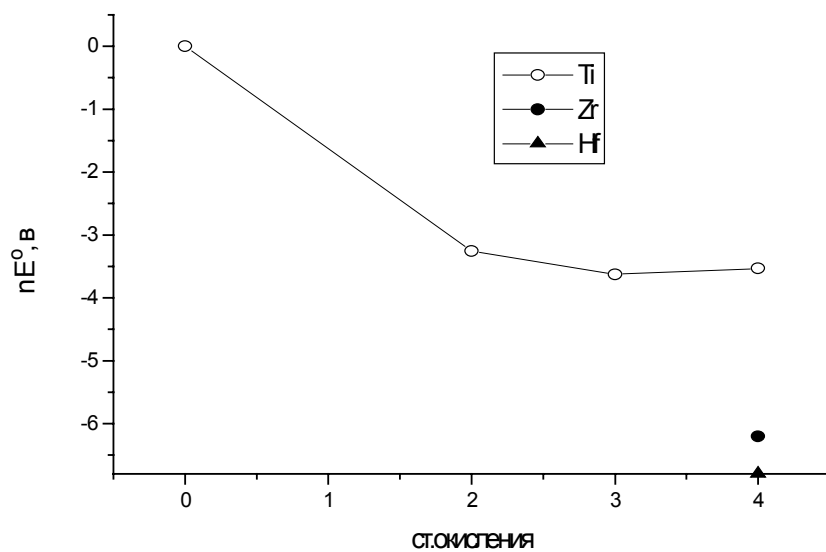
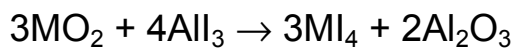
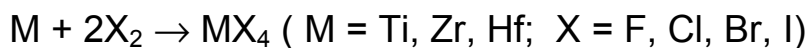
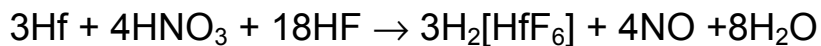
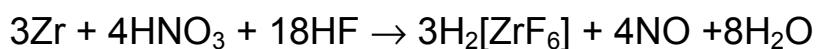
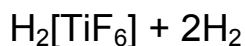
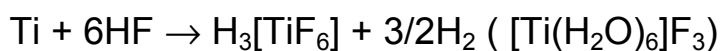
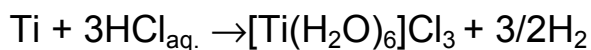
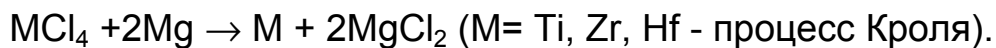


Рис.4. Диаграмма Фроста для Ti, Zr, Hf ( $\text{pH}=0$ ).

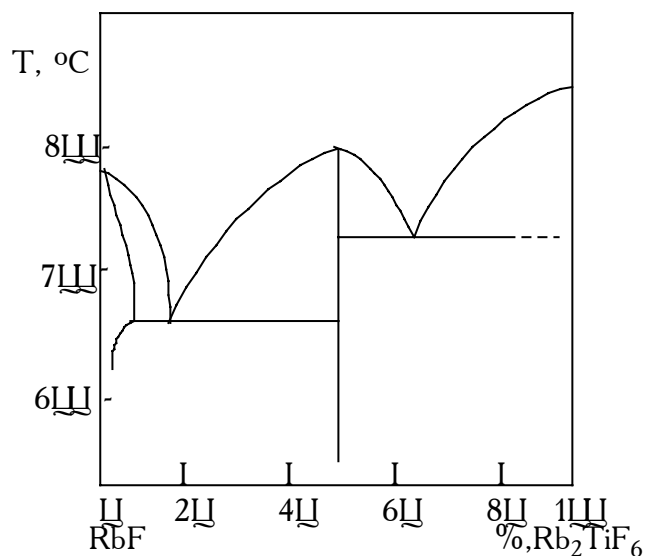
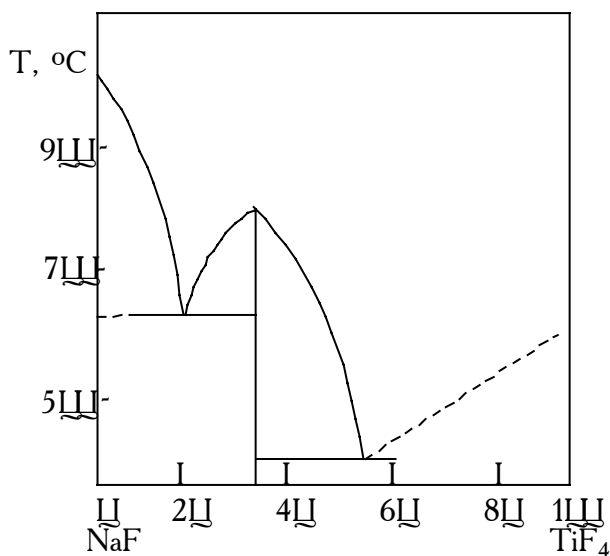


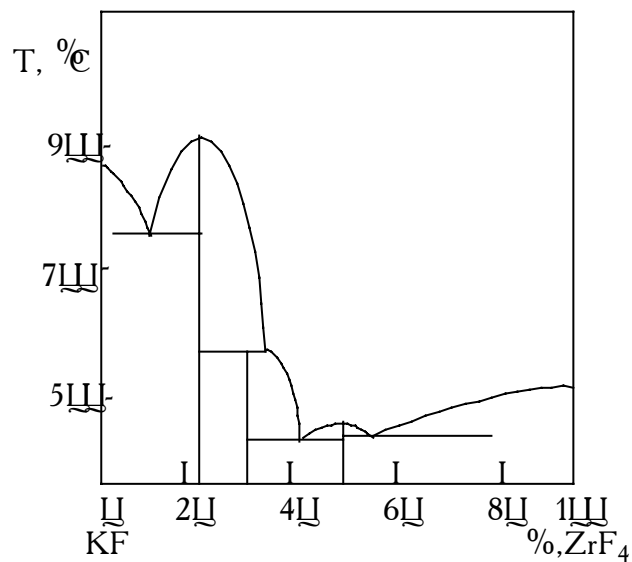
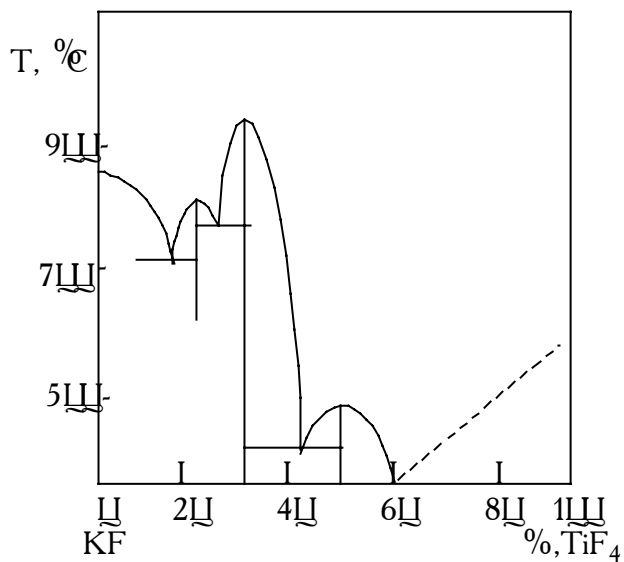
Свойства тетрагалогенидов.

$\text{MX}_4$	окраска	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{TiF}_4$	белая	284 (возг.)	-
$\text{TiCl}_4$	желтая	-24	136,5
$\text{TiBr}_4$	оранжевая	38	233,5
$\text{TiI}_4$	темно-красная	155	577
$\text{ZrF}_4$	белая	903 (возг.)	-
$\text{ZrCl}_4$	белая	331 (возг.)	-

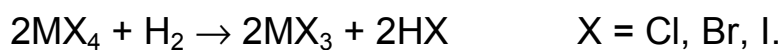


Иодидное рафинирование металлов:





Низшие галогениды.



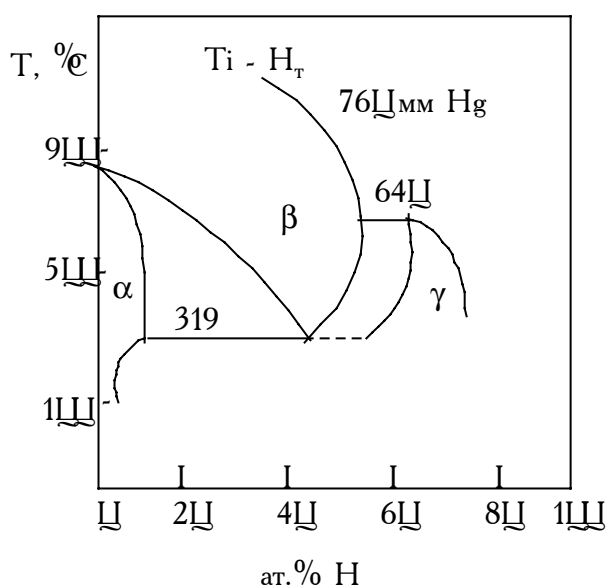
$MX_3 - MX_{6/2} \quad \mu_2 - X \quad \text{слои октаэдров } MX_6$

$MX_2 - MX_{6/3} \quad \mu_3 - X \quad \text{слои октаэдров } MX_6$

$MX \quad \text{слои (цепи M-M)}$

$ZrCl \quad l_{Zr-Zr} = 309 \text{ пм}$

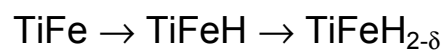
$r_M = 160 \text{ пм}$



$\alpha$  - тв. р-р H в ГПУ Ti

$\beta$  - ОЦК Ti (TiH)

$\gamma$  -  $TiH_{2-\delta}$



$\alpha$

$\beta$

$\gamma$

Система Ti - O.

O : Ti

0,33<

0,33 (Ti<sub>3</sub>O)

0,5 (Ti<sub>2</sub>O)

<1 δTiO<sub>x</sub> (x - 0,68 - 0,75)

~1 TiO<sub>1±x</sub>

1,5 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1,76 - 1,9 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (4 ≤ n ≤ 9)

2 TiO<sub>2</sub>

Структура

твердый раствор (ГПУ)

анти-AX<sub>3</sub> (слоистый)

анти - CdI<sub>2</sub> (слоистый)

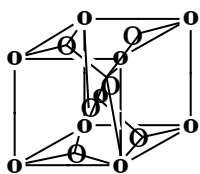
дефицитн. по кислороду ε-TaN

NaCl

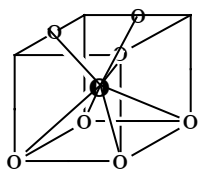
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - корунд

фазы когерентного срастания

I - рутил, анатаз, брукит. II - α-PbO<sub>2</sub>



TiO<sub>2</sub>



ZrO<sub>2</sub>

рутил 1,944 (×4) 1,988(×2)

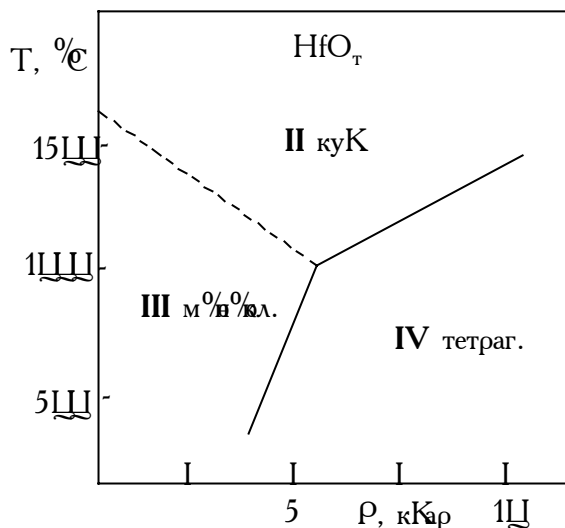
анатаз 1,934(×4) 1,980(×2)

брукит 1,87 - 2,04

бадделит (монокл.) 2,07(×3) 2,11(×4)

кубическая 2,20(×8)

стабилизация кубической ZrO<sub>2</sub> легированием Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PЗМ) Фианиты



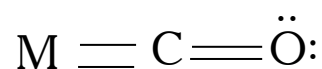
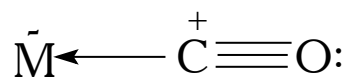
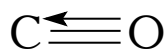
## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 502-512.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.2, стр.207-217, 338-342.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр. 643-656.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 96-115.

## **Дополнительная литература.**

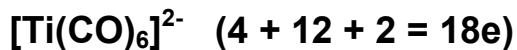
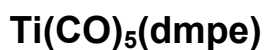
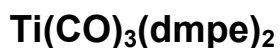
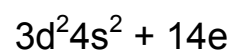
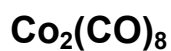
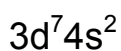
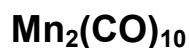
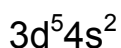
1. Г.П.Лучинский, "Химия титана", М., "Химия", 1971.

## 2Л11. Карбонилы металлов (и родственные соединения).

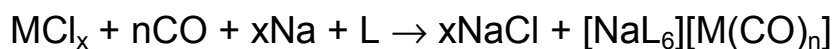
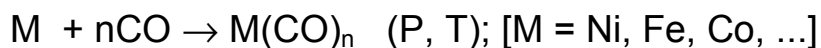


Правило Сиджвика (18e)

<b>Cr(CO)<sub>6</sub></b>	<b>Fe(CO)<sub>5</sub></b>	<b>Ni(CO)<sub>6</sub></b>	<b>V(CO)<sub>6</sub></b>
3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> + 12e	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> + 10e	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> + 8e	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> + 12e
<b>18e</b>	<b>18e</b>	<b>18e</b>	<b><u>17e</u></b>



Методы получения .





## Свойства высших карбонилов

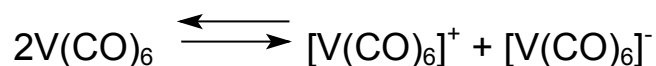
Состав	окраска	T <sub>пл.</sub>	Свойства
V(CO) <sub>6</sub>	черно-кр.	разл.>70°	парамагнитный, р-р желт.-ор., образует [V(CO) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>
Cr(CO) <sub>6</sub> , Mo(CO) <sub>6</sub> W(CO) <sub>6</sub>	бесцв. кристаллы	возгоняется	октаэдрич. кристаллы, растворимы в непол. раст., разл. >180 -200°
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	золотист.крист.	154 - 155°, возгоняются	образует [Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>
Tc <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	бесцв. кристаллы	>177° возг. в вак.	образует [Tc(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> , [Re(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>
Fe(CO) <sub>5</sub>	желтая жидкость	T <sub>пл.</sub> = -20° T <sub>кип.</sub> = 103°	разл. УФ до Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	оранж. кристаллы	T <sub>пл.</sub> = 51°	разл. при плавл. до Co <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>
Ni(CO) <sub>4</sub>	бесцв. жидкость	T <sub>пл.</sub> = -25°, T <sub>кип.</sub> = 43°	

**Ti(CO)<sub>3</sub>(dmpe)<sub>2</sub>** J.Amer.Chem.Soc., 110, (1), 163-171, 1988.

**Ti(CO)<sub>5</sub>(dmpe)**

**[Ti(CO)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>** J.Amer.Chem.Soc., 110, (1), 303-304, 1988

**“The Electronic Structure of V(CO)<sub>6</sub>. Why It is black.”** J.Amer.Chem.Soc., 105, (8), 2308, 1983.



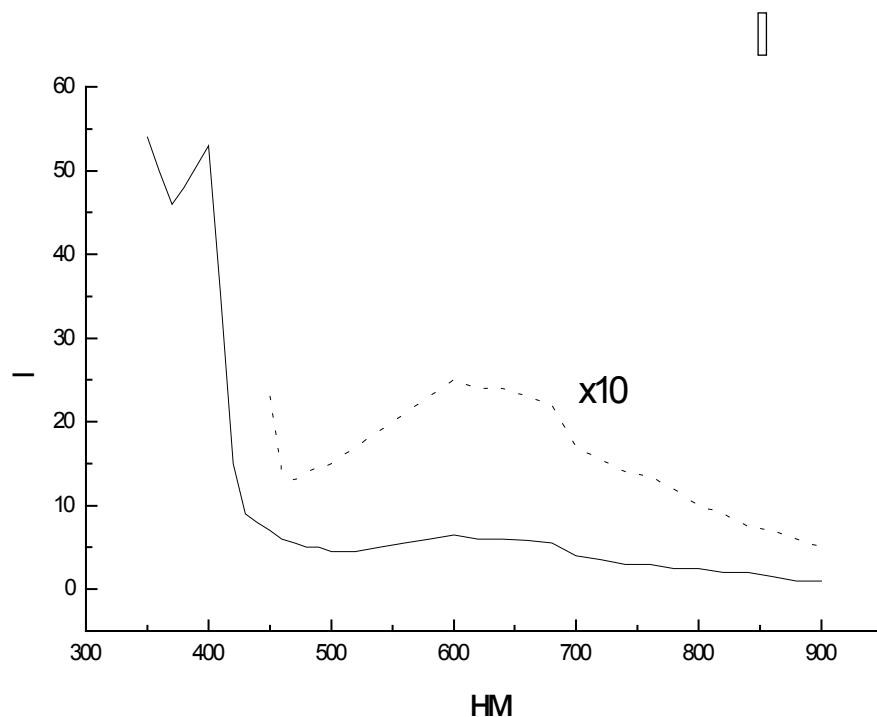
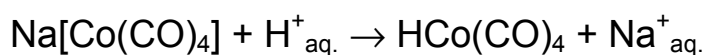
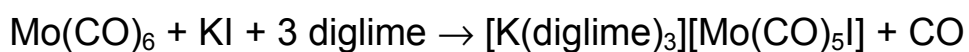


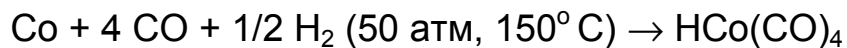
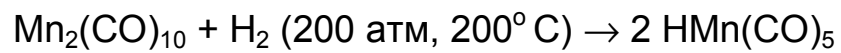
Рис.1. Электронный спектр поглощения карбонила вадания.

#### Строение высших карбонилов.

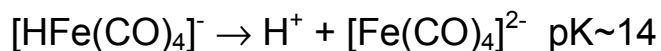
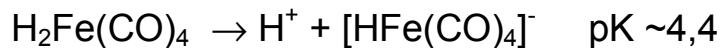
Состав	геометрическое строение	длина связи М - С, А
$V(CO)_6$	октаэдр	$1,998 \pm 0,006$
$Cr(CO)_6$	октаэдр	$1,92 \pm 0,04$
$Mo(CO)_6$	октаэдр	$2,06 \pm 0,02$
$W(CO)_6$	октаэдр	$2,06 \pm 0,02$
$Fe(CO)_5$	тригональная бипирамида	1,797 (15) акс. 1,842 (15) экват.
$Ni(CO)_4$	тетраэдр	$1,84 \pm 0,04$

#### Карбонилат - ионы.





Кислотные свойства карбонилгидридов.



$\text{HCo}(\text{CO})_4$  - сильная кислота

Схема химических превращений  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .

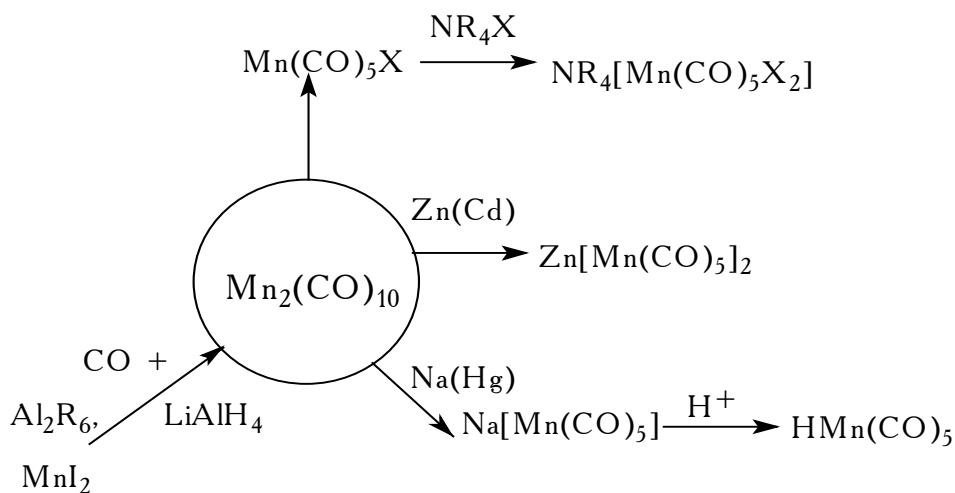
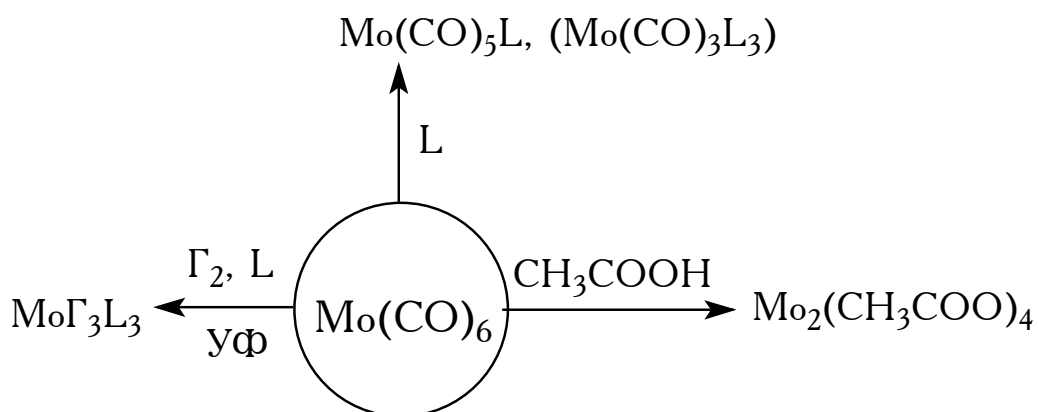


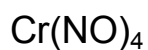
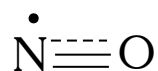
Схема химических превращений  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .



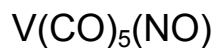
Родственные соединения.



трехэлектронный лиганд



$$6 + 12 = 18$$



$$6 + 12 = 18$$



нитропруссид натрия

$\text{CN}^-$  - изoeлектронный аналог CO (стабилизация низших степеней окисления).



Литература.

1. Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын, "Методические аспекты курса неорганической химии", М., МГУ, 1983, стр. 131-139.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр.113-140.
3. В.Г.Сыркин, "Карбонилы металлов", М., "Химия", 1983.

## 2Л12. Химия элементов V-Б группы.

	V	Nb	Ta
N пп	23	41	73
элек. строение	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$4f^{14} 5d^3 6s^1$
$r_M$ , пм	132,1	142,9	143
$rM^V$ , пм	59	69	64
$rM^{IV}$ , пм	61	74	68
$rM^{III}$ , пм	65	-	72
$rM^{II}$ , пм	72	-	-
$T_{пл.}$ , °C	1915	2468	2980
$T_{кип.}$ , °C	3350	4758	5534
$\Delta H_{пл.}$ , кДж/моль	17,5	26,8	24,7
$\Delta H_{исп.}$ , кДж/моль	459,7	680,2	758,2
$\Delta H_{ат.}$ , кДж/моль	510(29)	724	782(6)
$d(20^\circ)$ , г/см <sup>3</sup>	6,11	8,57	16,65
$\rho(20^\circ)$ , мом•см <sup>-1</sup>	~25	12,5	~12,4

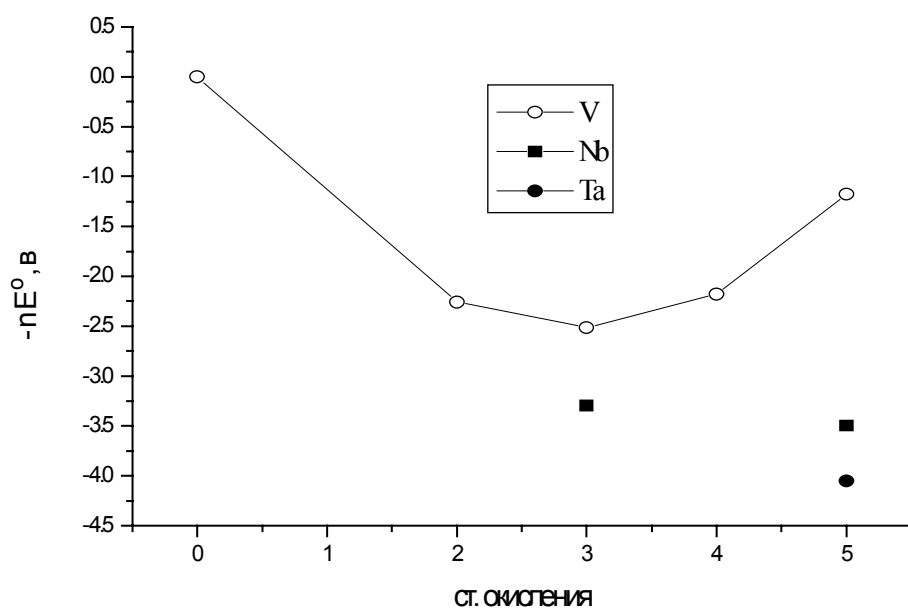
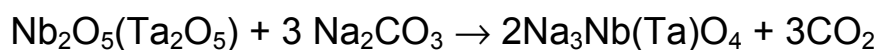
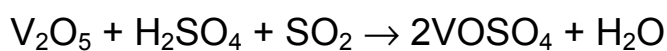
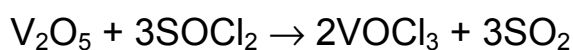
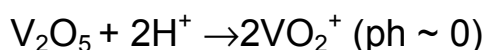
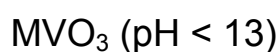
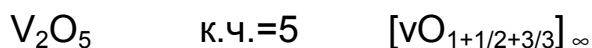
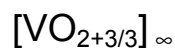
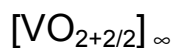
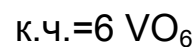
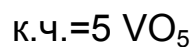
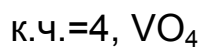
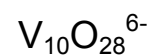
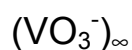
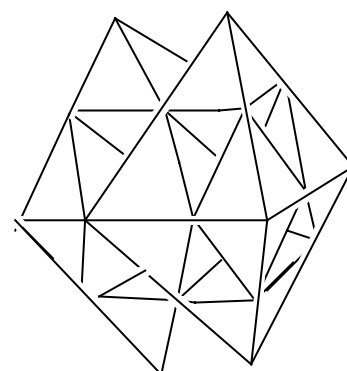
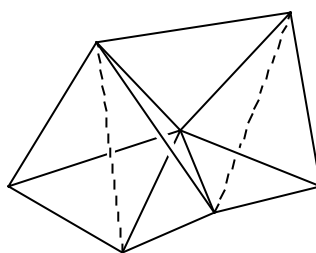
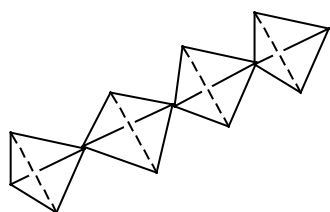
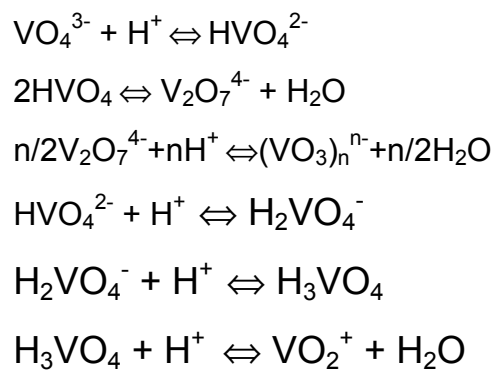
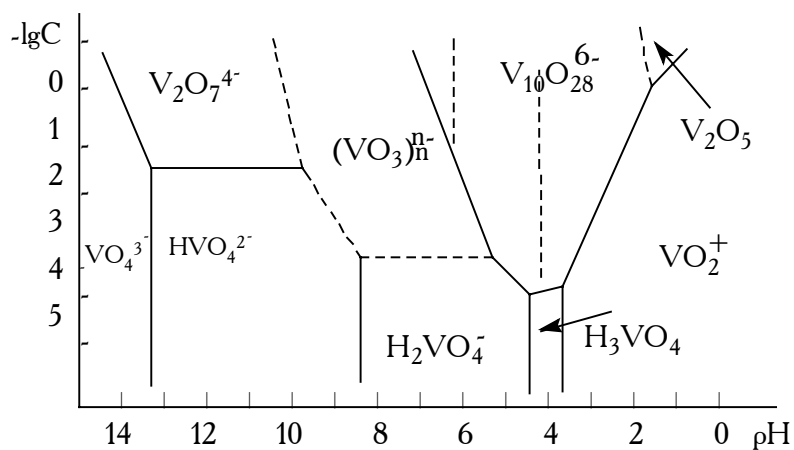
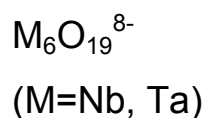
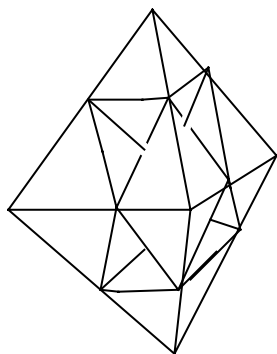


Рис.1. Диаграмма Фроста для V, Nb, Ta.





### Галогениды V, Nb, Ta.

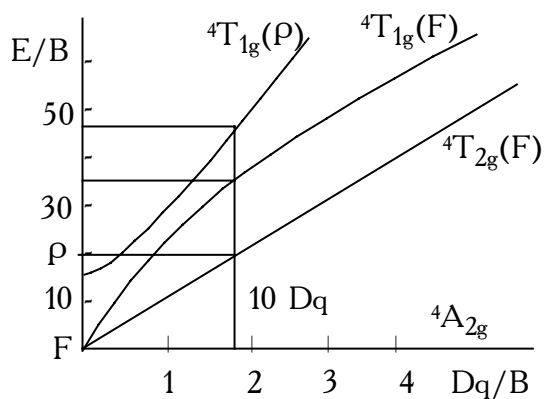
VF <sub>5</sub> , темн., T <sub>пл.</sub> = 19,5 °C, T <sub>кип.</sub> = 48,3	NbF <sub>5</sub> , белый, T <sub>пл.</sub> = 79, T <sub>кип.</sub> = 234	TaF <sub>5</sub> , белый, T <sub>пл.</sub> = 97, T <sub>пл.</sub> = 229
-	NbCl <sub>5</sub> , золотистый, T <sub>пл.</sub> = 203, T <sub>кип.</sub> = 247	TaCl <sub>5</sub> , белый, T <sub>пл.</sub> = 210, T <sub>кип.</sub> = 233
-	NbBr <sub>5</sub> , оранжевый, T <sub>пл.</sub> = 254, T <sub>кип.</sub> = 360	TaBr <sub>5</sub> , желтый, T <sub>пл.</sub> = 280, T <sub>кип.</sub> = 345
-	-	TaF <sub>5</sub> , черный, T <sub>пл.</sub> = 496, T <sub>кип.</sub> = 543
VF <sub>4</sub> , зеленый, субл. > 150	NbF <sub>4</sub> , черный, субл. > 360	-
VCl <sub>4</sub> , корич.-красный, T <sub>пл.</sub> = -26, T <sub>кип.</sub> = 148	NbCl <sub>4</sub> , черно- фиолетовый	TaCl <sub>4</sub> , черный
VBr <sub>4</sub> , темно-коричневый	NbBr <sub>4</sub> , темно- коричневый	TaBr <sub>4</sub> , черный
VF <sub>3</sub> , золотисто-зеленый, T <sub>пл.</sub> = 800	-	-
VCl <sub>3</sub> , фиолетовый	-	-

### Спектральные характеристики V(II) - d<sup>3</sup>.

Соединение	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	10 Dq, $\text{см}^{-1}$	B	$\mu, \text{м.Б.}$
[V(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]SO <sub>4</sub>	12 100	18 000	28 000	12 100	650	3,85
K <sub>4</sub> [VCl <sub>6</sub> ]	7 200	12 000	19 000	7 200	800	3,72
[V(en) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub>	15 500	21 400	(32 000)	15 500	581	3,75
K <sub>4</sub> [V(CN) <sub>6</sub> ]	22 300	27 700	(36 700)	22 300	484	3,78
[V(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Br <sub>2</sub>	14 800	21 200	(32 000)	14 800	660	3,74

Рис.2. Диаграмма Оргела ( $d^3$ , октаэдр).

Переходы.



$$\nu_1 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} (=10 Dq)$$

$$\nu_2 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$$

$$\nu_3 = {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$$

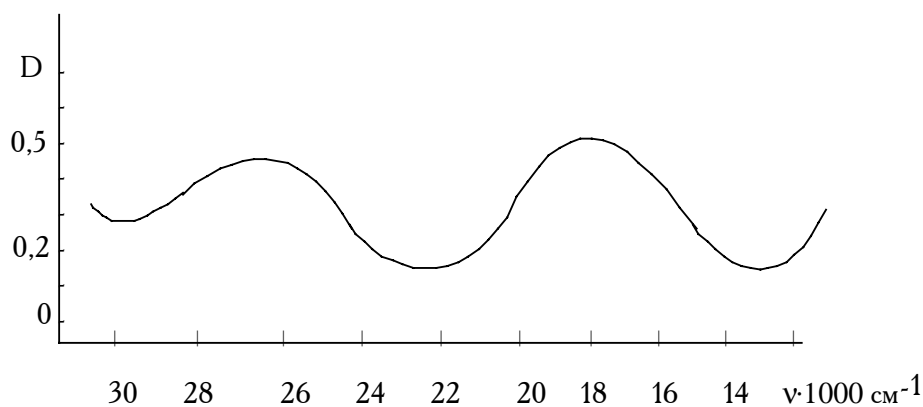


Рис.3. Электронный спектр V(II)  $C = 10^{-2}$  М в водном растворе.

Спектральные характеристики V(III) -  $d^2$ /

Соединение	окраска	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	$\nu_2, \text{cm}^{-1}$	$10 Dq$	B	$\mu$ , м.Б
$(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	голубая	17 800	25 700	19 200	620	2,81
$\text{VCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$	зеленая	14 400	21 400	15 500	540	2,79
$\text{VCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$	оранжевая	13 300	19 900	14 000	553	2,82
$\text{K}_3\text{VF}_6$	зеленая	14 800	23 250	16 100	649	2,78
$(\text{PyH})_3\text{VCl}_6$	фиолетово-розовый	16 650	18 350	12 680	513	2,74

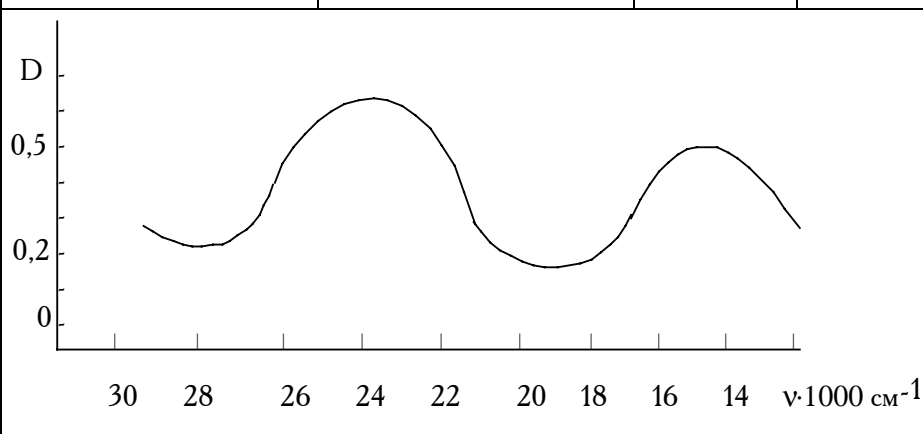
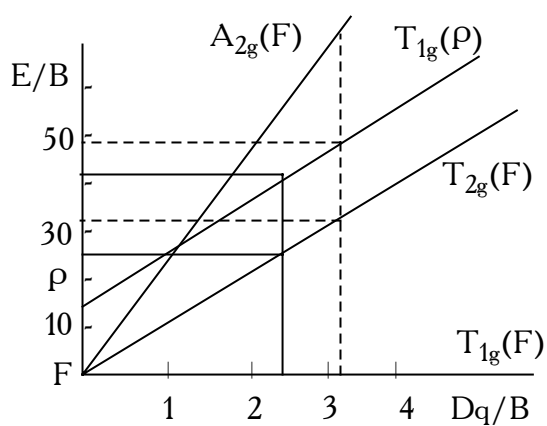


Рис.4. Электронный спектр V(III) в водном растворе  $C = 10^{-2}$  М.



Рис.5. Диаграмма Орбита (d<sup>2</sup>, октаэдр)      Спектральные переходы.



$$\nu_1 = {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g}(F) \rightarrow A_{2g}(F)$$

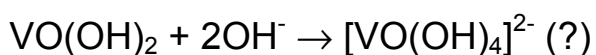
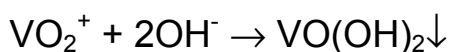
### Свойства оксогалогенидов.

Степень окисления	F	Cl	Br	I
V	VOF <sub>3</sub> , золт., T <sub>пл.</sub> =300, T <sub>кип.</sub> =480	VOCl <sub>3</sub> , желт., T <sub>пл.</sub> =-77, T <sub>кип.</sub> = 127	VOBr <sub>3</sub> , темн.	-
	VO <sub>2</sub> F, кор. NbO <sub>2</sub> F, белый	VO <sub>2</sub> Cl, оранж. NbOCl <sub>3</sub> , белый TaOCl <sub>3</sub> , белый NbO <sub>2</sub> Cl, белый TaO <sub>2</sub> Cl, белый	- NbOBr <sub>3</sub> ,зел.- коричневый TaOBr <sub>3</sub>	- NbOI <sub>3</sub> , черный NbO <sub>2</sub> I
IV	VOF <sub>2</sub> , зеленый	VOCl <sub>2</sub> ,зелен.  NbOCl <sub>2</sub> ,черн. TaOCl <sub>2</sub> , темн.	VOBr <sub>2</sub> ,раз. 186	-
III		VOCl,зел.-кор.		

Степень окисления +4. VO<sup>2+</sup> к.ч. = 5 (6).

d<sup>1</sup> VOSO<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O      к.ч.=6: 4 H<sub>2</sub>O; O (V=O); O (SO<sub>4</sub>)

VOC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>•nH<sub>2</sub>O    n=1, 4.



## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 512-520.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 218-227, 343-355
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр. 478-491.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр.116-145.

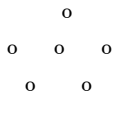
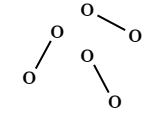
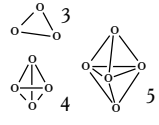
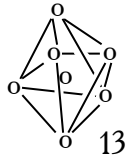

## **Дополнительная литература.**

1. "Ниобий и тантал", (под. ред. О.П.Колчина), М., "И.Л.", 1960

## 2L13. Кластерные соединения.

“Кластер” - гроздь, рой, скопление.

### Классификация.

Тип металлических частиц							
количество атомов, q	1	2	3-12	13-50	151	$2,2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	$>10^6$
средний диаметр, А	2,4-3,4	4,5-6	5,5-8	8-20	20-100	100-300	$>300$
количество внутренних слоев	0	0	0	1-3	4-18	$>18$	много
% поверхностных атомов	100	100	100	92-63	63-15	15-2	$<2$
соединения, полученные при взаимодействии с лигандами	$ML_n$	$L_nM-ML_n$	$M_qL_n$ $q/n < 1$	$M_qL_n$ $q/n > 1$	$M_qL_n$ $q > n$	$M_qL_n$ адс. $q \gg n$	$M_qL_n$ адс. $q \gg n$
	моноядерные	биядерные	кластерные	кластерные	кластерные	коллоидные металлы, черни	ультрадисперсные металлы

## Типы изомеров гомоэлементных частиц n = 3 - 6.

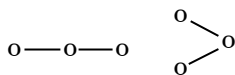
число атомов

цепи

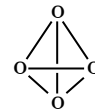
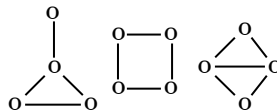
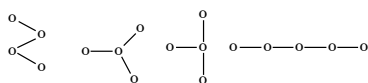
циклы

полиэдры

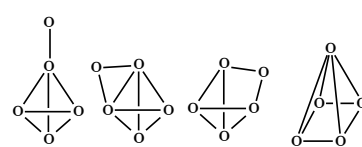
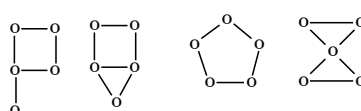
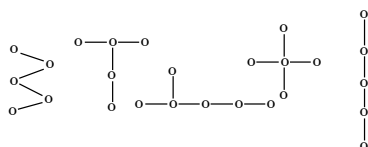
n = 3



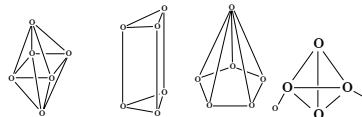
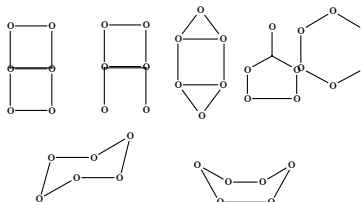
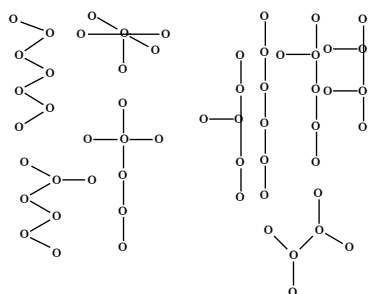
n = 4



n = 5

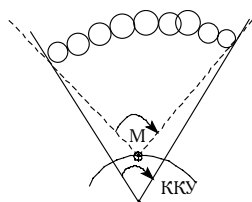


n = 6



## Пространственные эффекты в кластерах.

Кластерный конический угол (ККУ  $\theta^\circ$ ).



M-CO

тетраэдр

октаэдр

икосаэдр

A

36

34

30

B

33

31

28

M-(CO)<sub>2</sub>

A - M-M=2,5 A

A

68

64

57

B

64

60

54

M-(CO)<sub>3</sub>

B - M-M=2,9 A

A

114

108

96

B

108

102

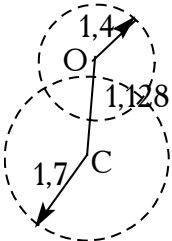
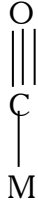
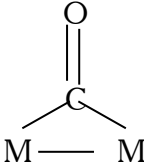
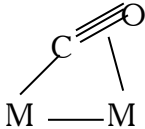
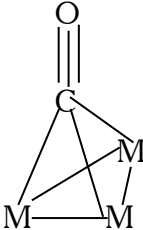

90

$r_{B.B.} Cl = 1,8 \text{ \AA}$	$Nb_6(Ta_6)$	$Nb - Nb = 3,0 \text{ \AA}$	$Mo_6(W_6)$	$Mo - Mo = 2,6 \text{ \AA}$
$n_{max.} = 4\pi R^2 / (2r_{B.})^2$		$n_{max.} = 12,6$		$n_{max.} = 9,1$
$Nb_6F_{15}; Nb_6Cl_{14};$	$[M_6X_{12}]^{n+}$ (M = Nb, Ta)		$[M_6X_8]^{n+}$ (M = Mo)	
$Nb_6Br_{12}; Nb_6I_{11}$	X = Cl, Br ( $\mu_2$ )		X = Cl, Br, I ( $\mu_3$ )	
	$[Nb_6I_8]^{n+}$ ( $\mu_3$ )		X = S, Se ( $\mu_3$ )	

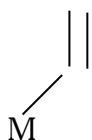
### Координация лигандов.

лиганд/координация	вершинная	реберная ( $\mu_2$ )	граневая ( $\mu_3$ )
Cl	1e	3e	5e
S	2e	2e	4e

### Координация CO.

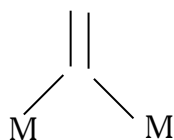
					
строение CO	вершинная	мостиковая	полумостиковая	симметричная	несимметричная
	реберная	реберная	реберная	граневая	граневая

## Типы координации олефинов.

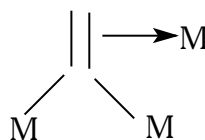


металлы VII-VIII

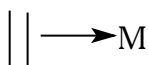
гр.



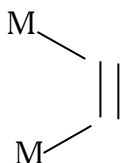
Mn, Re, Fe



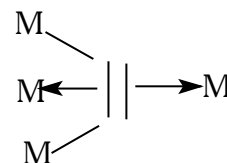
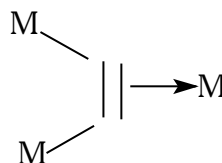
Ru, Os



металлы V-VIII гр.

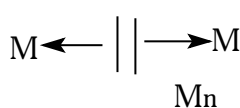
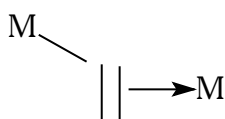


Co



Ru, Co

металлы VI-VIII гр.



Mn

## Внутриполостные лиганды.

$\mu_n^{\text{BH.}}$  H, N, C, P, Si, As, ...

Fe<sub>3</sub>C

$\mu_6^{\text{BH.}}$  - C

полиэдр	$r_n$ , Å (Rh)	$r_{\text{пол.}}$ , Å	атом	$r_{\text{ков.}}$ , Å
тетраэдр	1,225	0,315	H	0,37
квадр. пирамида	1,414	0,58	N	0,71
октаэдр	1,414	0,58	C	0,77
тригон. призма	1,525	0,735	S	1,04
квадр. антипризма	1,64	0,90	P	1,10
додекаэдр	1,701	0,98	Si	1,17
куб	1,732	1,02	As	1,24

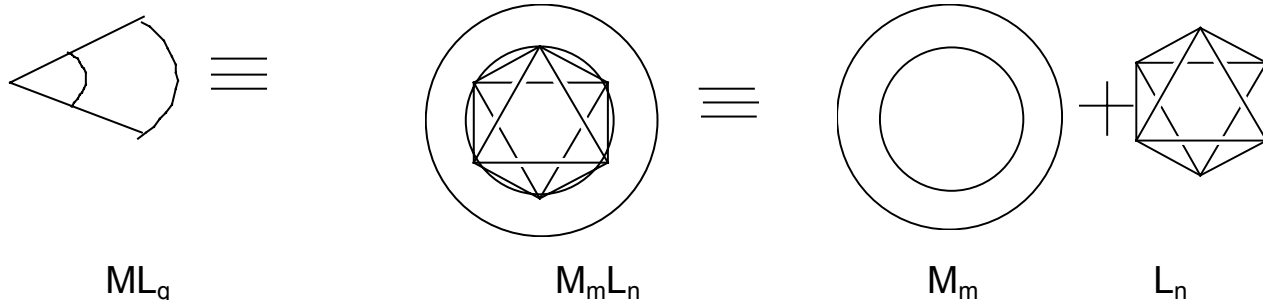
$[M_6(\mu_6^{\text{BH.}}\text{-H})(\text{CO})_m]^-$  M = Co, m = 15

M = Ru, m = 18

$[M_5(\mu_5^{\text{BH.}}\text{-C})(\text{CO})_{15}]$  M = Fe, Ru, OS

$[\text{Ru}_6(\mu_6^{\text{BH.}}\text{-C})(\text{CO})_{15}]$ ;  $[\text{Co}_6(\mu_6^{\text{BH.}}\text{-N})(\text{CO})_{15}]^-$ ;  $[\text{Rh}_{12}(\mu_{12}^{\text{BH.}}\text{-Sb})(\text{CO})_{27}]^{3-}$ .

## Электронное строение кластеров.




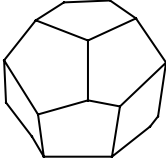


	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"><math>a_1</math> —</div> <div style="text-align: center;"><math>a_1</math> — <math>b_1</math> —</div> <div style="text-align: center;"><math>a_1</math> —  <math>e</math> ==</div> <div style="text-align: center;"><math>a_1</math> — <math>b_1</math> —  <math>b_2</math> — <math>a_2</math> —</div> </div>				границные орбитали (6 - q)
$t_{2g}$	≡	≡	≡	≡	$t_{2g}$
$L_q$	≡	≡	≡	≡	$L_q$
состав	$ML_5$	$ML_4$	$ML_3$	$ML_2$	
фрагмента					
строение	димер	цепь - цикл	полиэдр	полиэдр 4	
фрагмента			три ребра	ребра	

**Изолобальные фрагменты** - группы, для которых приблизительно одинаковы число, свойства симметрии, форма и энергия граничных орбиталей.

изолобальные фрагменты		сумма валентных электронов	число электронов скелетного связ.
металлсодержащие	неметаллические		
$Co(CO)_3, NiCp, Ir(CO)_3$	-CH	5	3
$Fe(CO)_3, Os(CO)_3, CoCp$	$-CH^+, -BH$	4	2
$Mn(CO)_3, FeCp$	$-CH^{2+}$	3	1
$Cr(CO)_3, Fe(CO)_2$	$-CH^{3+}$	2	0
$Fe(CO)_4, Os(CO)_4$	$-CH_2$	6	4
$Mn(CO)_5, Re(CO)_5$	$-CH_3$	7	5

# Кластерные соединения правильных (платоновских) полиэдров.

полиэдр	тетраэдр р	октаэдр	икосаэдр	гексаэдр (куб)	додекаэдр
					
вид грани	треугольни к	треугольник	треугольник	квадрат	пятиугольник
число: вершин В	4	6	12	8	12
ребер Р	6	12	30	12	30
граней Г	4	8	20	6	12
граней, сходящихся в вершине	3	4	5	3	3
кластер	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$	$[\text{Rh}_{12}(\text{Sb})(\text{CO})_{27}]^{3-}$	$[\text{Ni}_8(\text{PPh})_6(\text{CO})_8]$	
КВЭ	60	86	170	120	
Вакантных МО	6	11	23	12	
доп. эл-ных пар	0	1	7	0	

КВЭ - кластерные валентные электроны

КВМО - кластерные валентные молекулярные орбитали

$$\text{КВЭ} = 18\text{В} - 2\text{Р} \quad (18 \text{ электронов для М})$$

$$\text{КВМО} = \text{КВЭ}/2 = 9\text{В} - \text{Р}$$

$$\text{КВМО} = 8\text{В} - \Gamma + 2 = \text{КВЭ}/2$$

тетраэдр КВМО = 30

октаэдр КВМО = 42

куб КВМО = 60

икосаэдр КВМО = 76

$$\text{КВМО} = \text{КВЭ}/2 = 8\text{В} - \Gamma + 2 + \text{X}$$

**X** - число “дополнительных” электронных пар (до 18 электронов) **X** 0 -7.

Правило 18 электронов.

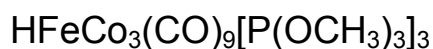


18 электронов - законченная электронная оболочка атома  $[(5d+3p+s) \cdot 2 = 18]$

$M_m L_n$  L - двухэлектронный лиганд.

Общее число электронов:  $\nu m + 2n$  ( $\nu$  - электроны M).

Число связей M-M (x)  $x = [18m - (\nu m + 2n)]/2$

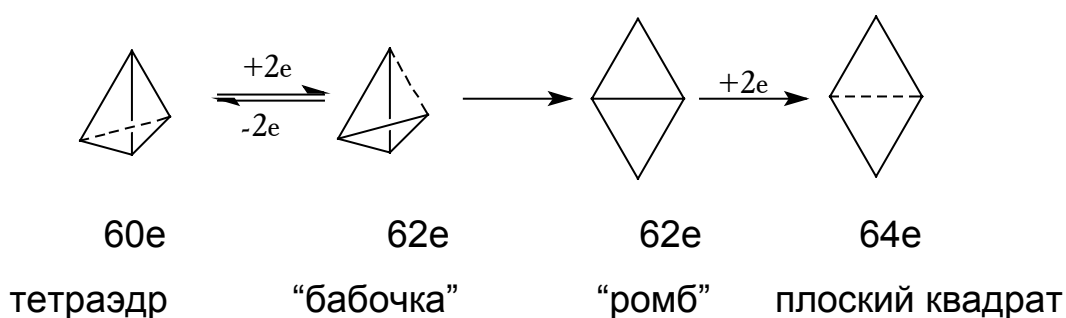


$\nu m + 2n = 8(Fe) + 3 \cdot 9(Co) + 1(H) + 9 \cdot 2(CO) + 3 \cdot 2(P)$

$$\Sigma = 60e \quad x = [18 \cdot 4 - 60] = 6$$

$M_4 - 60e$  тетраэдр  $(18 \cdot 4 - 2 \cdot 6) = 60$

КСЭ	4	6	8	10	12	18	24
КВЭ	50	48	64	62	60	90	120
	$Os_3(CO)_{10}Br_2$	$Os_3(CO)_{12}$	$Pt_4(OAc)_8$	$[Re_4(CO)_{12}]^{2-}$	$Ir_4(CO)_{12}$	$[Rh_6(CO)_{15}]^{2-}$	$Ni_8(CO)_8(PPh)_6$



**"Магические числа".**

Плотнупакованные трехмерные полиэдрические структуры, имеющие только треугольные грани: тригональная бипирамида, октаэдр, квадратная антипризма с двумя шапками, икосаэдр.

N - число атомов металла; 5N (d) - атомных орбиталей металла (АО);

(sp + 2p) - число внутренних орбиталей; N + 1 - число связывающих скелетных МО; sp - число внешних орбиталей.

$$(N + 1) + N + 5N = 6N + (N + 1)$$

скелетные      внешние      d-блок

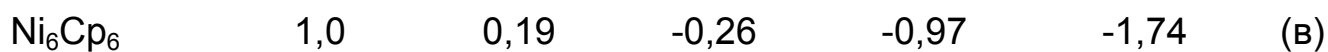
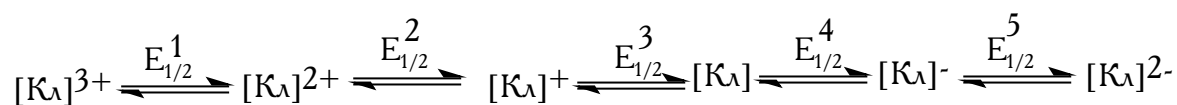
МО

МО

Октаэдр

43 КВМО

$\rightarrow$  86 КВЭ



Литература.

1. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", ч.3, 1969, стр.40-47.
2. С.П. Губин, "Химия кластеров", М., "Наука". 1971.

## 2Л14. Химия элементов VI-Б группы.

	Cr	Mo	W
N пп	24	42	74
электр. строение	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$
электроотрицат.	1,66	2,16	2,36
$r_{мет.}, \text{ пм}$	124,9	129	130
$rM^{VI}, \text{ пм}$	44	62	62
$rM^V, \text{ пм}$	49	59	60
$rM^{IV}, \text{ пм}$	56	65	66
$rM^{III}, \text{ пм}$	64	69	-
$rM^{II}, \text{ пм}$	84 (в.с.), 73(н.с.)	92	-
$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	1900	2620	~3380
$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$	2690	4650	~5500
$\Delta H_{пл.}^0, \text{ кДж/моль}$	21	28	~35
$\Delta H_{кип.}^0, \text{ кДж/моль}$	342	590	824
$\Delta H_{ат.}^0, \text{ кДж/моль}$	397	664	849
$d, \text{ г/см}^3 (20^\circ)$	7,14	10,28	19,3
$\rho(20^\circ) \text{ мом} \cdot \text{см}^{-1}$	13	~5	~5

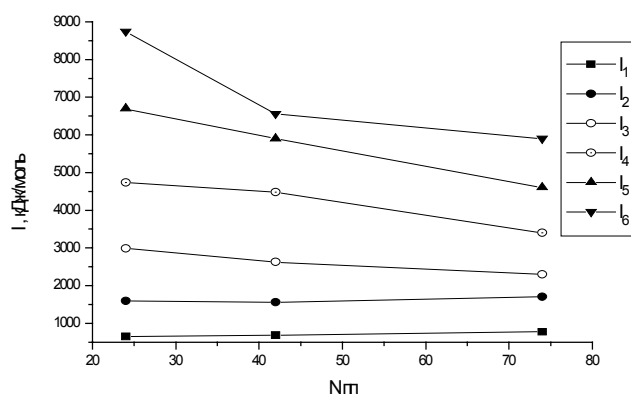


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации элементов vi-б группы.

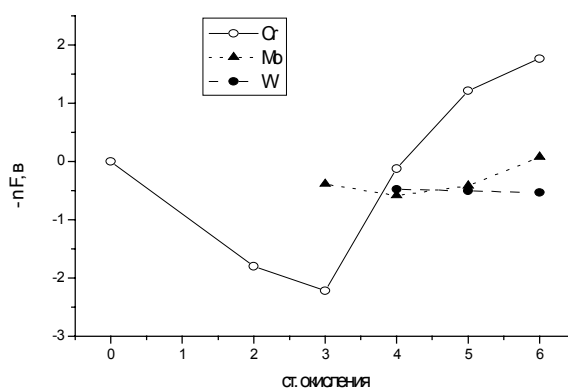


Рис.2. Диаграмма Фроста элементов VI-Б группы.

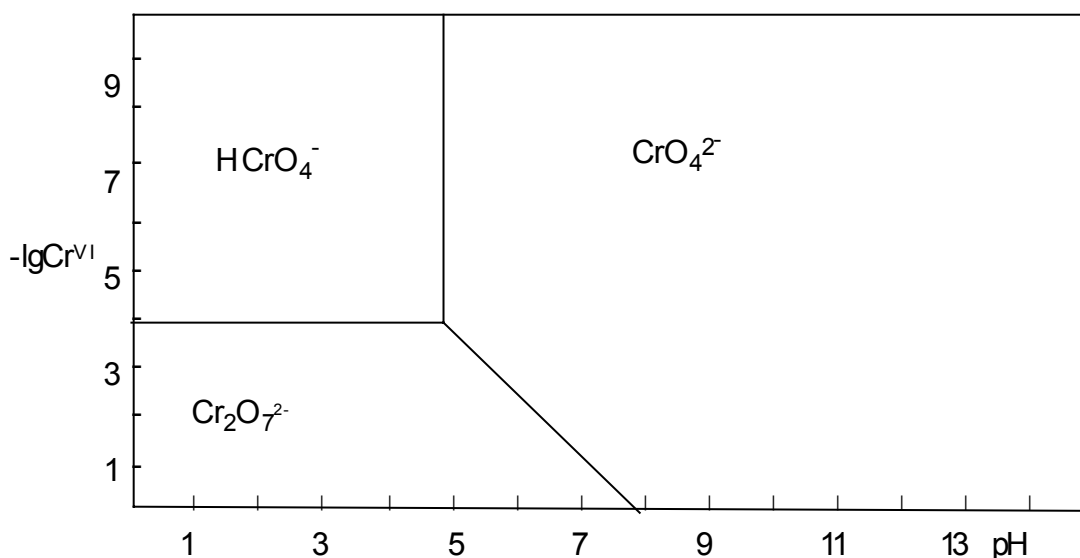
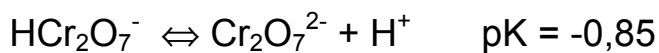
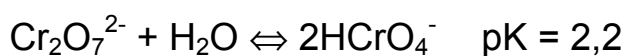
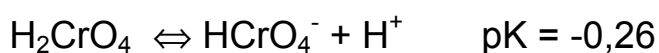
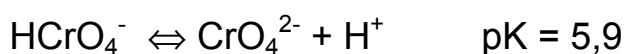
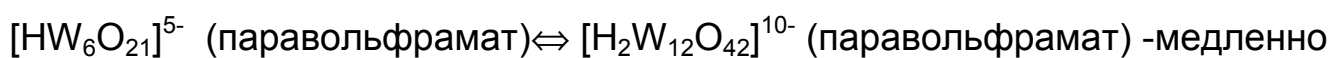
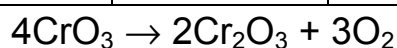


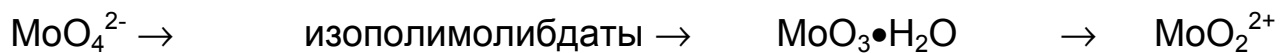
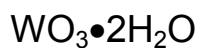
Рис.3. Диаграмма состояния ионов Cr(VI) в водных растворах.



Свойства высших оксидов.

	CrO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
$\Delta G^\circ_f$ , кДж/моль	-506	-618	-764
T <sub>пл.</sub> , °C	197	801 (возг.)	1473
T <sub>кип.</sub> , °C	разл.	1155	~1670
структ.тип	тетр.цепи	окт. слои	окт. 3-хмерный каркас (ReO <sub>3</sub> )





сильнощелочная

кислая среда

среда

Свойства галогенидов.

ст.окисл.	F	Cl	Br	I
+6	CrF <sub>6</sub> , желт., (разл.-100)			
	MoF <sub>6</sub> , бецв., T <sub>пл.</sub> =17,4, T <sub>кип.</sub> =34			
	WF <sub>6</sub> , бесцв., T <sub>пл.</sub> =1,9, T <sub>кип.</sub> =17,1	WCl <sub>6</sub> , темн.-гол., T <sub>пл.</sub> =275, T <sub>кип.</sub> =346		
+5	CrF <sub>5</sub> , красн., T <sub>пл.</sub> =34, T <sub>кип.</sub> =117			
	MoF <sub>5</sub> , желт., T <sub>пл.</sub> =67, T <sub>кип.</sub> =213	MoCl <sub>5</sub> , темн., T <sub>пл.</sub> =194, T <sub>пл.</sub> =268		
	WF <sub>5</sub> , желт.	WCl <sub>5</sub> , темн.-зел., T <sub>пл.</sub> =242, T <sub>кип.</sub> =286	WBr <sub>5</sub> , темн.	
+4	CrF <sub>4</sub> , зел., T <sub>пл.</sub> =277	CrCl <sub>4</sub> , кор., разл. >600		
	MoF <sub>4</sub> , кр.-кор.	MoCl <sub>4</sub> , темный	MoBr <sub>4</sub> , темный	
	WF <sub>4</sub> , кр.-кор.	WCl <sub>4</sub> , темный	WBr <sub>4</sub> , темный	
+3	CrF <sub>3</sub> , зел., T <sub>пл.</sub> = 1404	CrCl <sub>3</sub> , фиол., T <sub>пл.</sub> = 1150	CrBr <sub>3</sub> , т.-зел., T <sub>пл.</sub> =1130	CrI <sub>3</sub> , т.-зел.
	MoF <sub>3</sub> , кор.	MoCl <sub>3</sub> , т.-кр, T <sub>пл.</sub> =1027	MoBr <sub>3</sub> , зел., T <sub>пл.</sub> =1977	MoI <sub>3</sub> , темн., T <sub>пл.</sub> =1927
		WCl <sub>3</sub> , кр.	WBr <sub>3</sub> , разл.>860	WI <sub>3</sub> , темн.



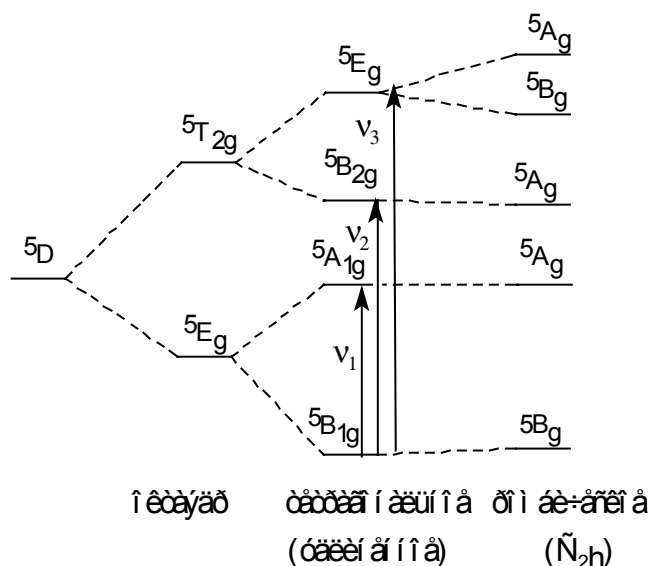


Рис.4. Расщепление термов (d<sup>4</sup>) в полях различной симметрии.

Геометрическое проявление эффекта Яна-Теллера для d<sup>4</sup>-конфигурации.

Соединение	Cr - 4X', A	Cr - X'', A	X''/X'
CrF <sub>2</sub>	2,00	2,43	1,215
CrCl <sub>2</sub>	2,39	2,91	1,218
CrBr <sub>2</sub>	2,54	3,00	1,18
CrI <sub>2</sub>	2,74	3,21	1,17

Спектральные характеристики соединений Cr(III) - d<sup>3</sup>.

Соединение	оокраска	v <sub>1</sub> , см <sup>-1</sup>	v <sub>2</sub> , см <sup>-1</sup>	v <sub>3</sub> , см <sup>-1</sup>	10 Dq	B
KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •12H <sub>2</sub> O	фиол.	17 400	24 500	37 800	17 400	725
K <sub>3</sub> [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]•3H <sub>2</sub> O	сине-фол.	17 500	23 900		17 500	620
K <sub>3</sub> [Cr(CNS) <sub>6</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	пурпур.	17 800	23 800		17 800	570
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Br <sub>3</sub>	золот.	21 550	28 500		21 550	650
[Cr(en) <sub>3</sub> ]I <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O	золот.	21 600	28 500		21 600	650
K <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ]	золот.	26 700	32 200		26 700	530

μ = 3,87 м.Б.

## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 521-538.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 228-244, 356-388.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.364-381.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 146-193.

## **Дополнительная литература.**

1. Ф.А.Коттон, Р.Уолтон, "Кратные связи металл-металл", М., "Мир", 1985.



## 2Л15. Изополи- и гетерополисоединения.

### (Изополиоксометаллаты).

Эффективные ионные радиусы.

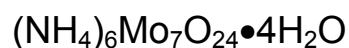
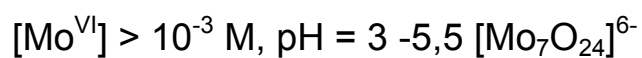
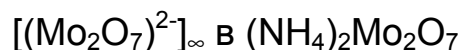
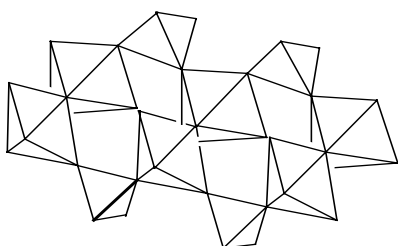
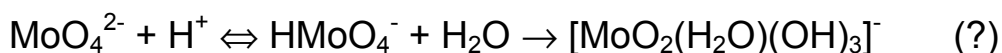
Ион	тетраэрич.радиус	октаэрич. радиус	координац.числа
<b>Al<sup>3+</sup></b>	-	0,57	4, 6
<b>V<sup>5+</sup></b>	0,49	0,68	4, 5, 6, 7
<b>Nb<sup>5+</sup></b>	0,62	0,78	6
<b>Ta<sup>5+</sup></b>	0,62	0,78	6
<b>Mo<sup>6+</sup></b>	0,55	0,73	4, 6, 7
<b>W<sup>6+</sup></b>	0,56	0,74	4, 6

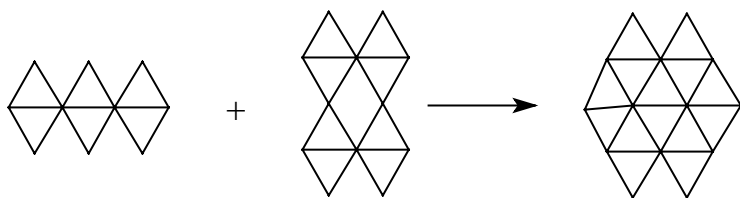


$p = 8q - 2y + x$  ( $p/q = z$  - “кислотность” изополианиона).

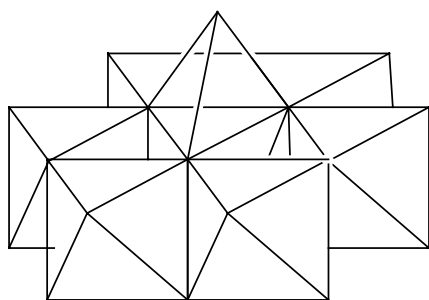
Изополимолибдаты, выделенные из раствора.

<b>z</b>	состав	строение
0	$MoO_4^{2-}$	тетраэдр
1,0	$[Mo_2O_7]^{2-}$	дитетраэдр
1,0	$[(Mo_2O_7)^{2-}]_{\infty}$	цепи тетраэдров-октаэдров
1,14	$[Mo_7O_{24}]^{6-}$	семь соединенных октаэдров
1,20	$[Mo_{10}O_{24}]^{8-}$	соединенные октаэдры
1,25	$[Mo_8O_{26}(OH)_2]^{6-}$ ; $[Mo_8O_{27}]^{6-}]_{\infty}$	соединенные октаэдры
1,33	$[(Mo_3O_{10})^{2-}]_{\infty}$	октаэдры
1,50	$\alpha, \beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$	октаэдры

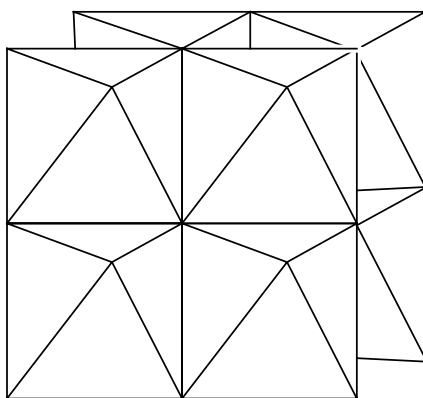




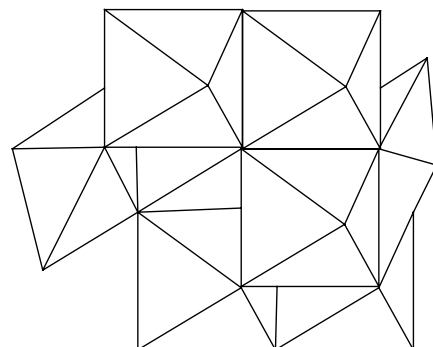
Схематическое строение  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$



$\alpha - \text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$



$\beta - \text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$

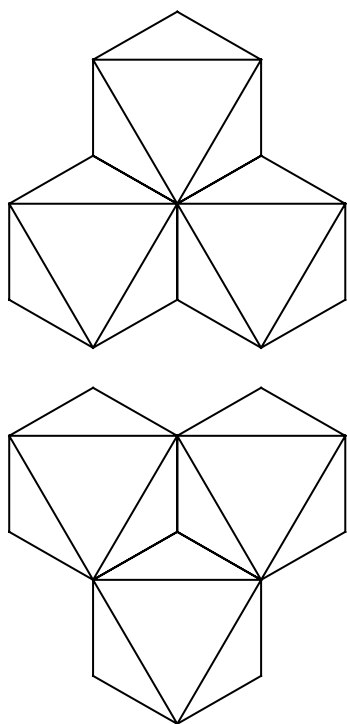


$\gamma - \text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$

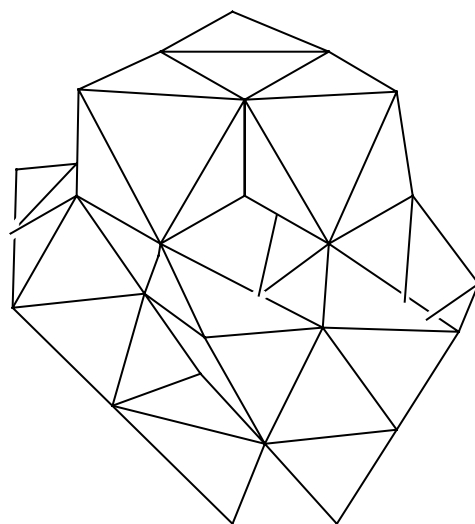
Изополивольфрамат-анионы, выделенные из раствора.

Z	состав	строение
0	$\text{WO}_4^{2-}$	тетраэдр
0	$[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$	4 соединенных тетраэдра
1,14	$[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	октаэдры, аналогич. $\text{Mo}_2\text{O}_{24}^{6-}$
1,17	$[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2]^{10-}$	12 октаэдров, 2H в полости
1,48	$\alpha\text{-}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	ст-ра Кеггена, H в полости
1,50	$\beta, \alpha\text{-}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	ст-ра Кеггена
1,60	$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	2x5 октаэдров, произв. $\text{M}_6\text{O}_{19}$
1,67	$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$	6 октаэдров = $\text{M}_6\text{O}_{19}$

## Гетерополианионы.



Элементы структуры Кеггена.



Структура Кеггена.

Соединения со структурой Кеггена ( $\alpha$ -изомеры).

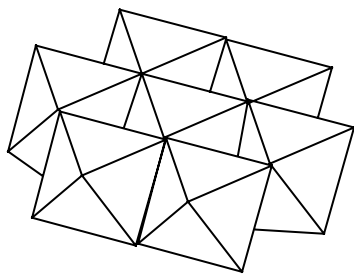
**$[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ :**     **X** = H, 2H, B, Al, Ga, Si, Ge, P, As, V(V), Cr(III), Mn(IV), Fe(III),  
Co(III), Co(II), Cu(II), Cu(I), Zn, Se(IV), Te(IV), Sb(III).

**$[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ :**     **X** = Si, Ge, P, As, V(V), Ti(IV), Zr(IV), In, 2H, Mo(VI).

Межатомные расстояния в  $\alpha$ - $[M_{12}O_{40}]^{n-}$ .

X	M	X-O <sub>a</sub>	M-O <sub>a</sub>	M-O <sub>t</sub>	M...M $\mu_3$ - O	M...M $\mu_2$ - O
P	W	1,53	2,44	1,70	3,41	3,70
P	Mo	1,54	2,43	1,66	3,41	3,70
Si	W	1,63	2,38	1,68	3,42	3,68
Si	Mo	1,62	2,35	1,67	3,36	3,70
Ge	Mo	1,73	2,229	1,69	3,35	3,74
2H	W	-	2,26	1,70	3,32	3,69
Co <sup>2+</sup>	W	1,92	2,14	1,71	3,25	3,73

ГПС со структурой Андерсена.



$[X(O_6)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ :  $X = Mn(II), Fe(II),$   
 $Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Al(III), Ga(III),$   
 $Cr(III), Fe(III), Rh(III).$

Структура Андерсена.

$[XO_6Mo_6O_{38}]^{n-}$ :  $X = Te(IV), I(VII).$

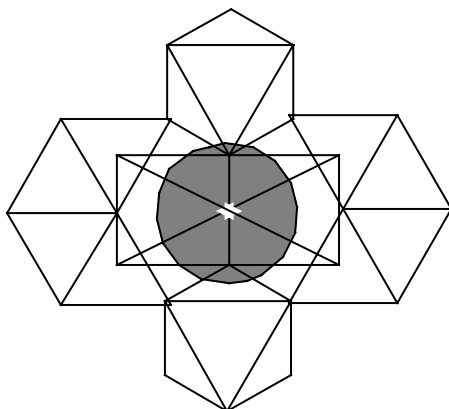
$[X(OH)_6W_6O_{18}]^{n-}$ :  $X = Ni(II).$

$[XO_6W_6O_{38}]^{n-}$ :  $X = Mn(IV), Ni(IV),$   
 $Te(IV).$

Межатомные расстояния (А) в анионах со структурой Андерсена.

анион	M-O <sub>a</sub>	M-O <sub>b</sub>	M-O <sub>c</sub>	X-O	M...M
$[TeO_6Mo_6O_{18}]^{6-}$	1,71	1,94	2,29	1,93	3,29
$[IO_6Mo_6O_{18}]^{5-}$	1,71	1,92	2,34	1,89	3,31
$[Cr(III)(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$	1,71	1,94	2,29	1,97	3,33
-					
$[Ni(IV)O_6W_6O_{18}]^{8-}$	1,78	1,96	2,15	1,94	3,18
$[Mo(IV)O_6W_6O_{18}]^{8-}$	1,78	1,96	2,15	1,94	3,18
$[CoO_6]_3Co_3O_{18}H_{12}]^{3-}$	1,80	1,89	2,04	1,92	2,93
	1,95		1,89		

ГПС с высокими координационными числами.



$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$



центральный  
 атом -  
 к.ч.=12



12 биоктаэдров  
 $MO_6$

$X = Ce^{IV}, Th^{IV}, U^{IV}$

Окислительно-восстановительные свойства ГПС, в относительно  
хлорсеребряного электрода (в скобках дано число  $e$  ).

анион	$E_{1/2}$ , в(не)	$E_{1/2}$ , в (не)	$E_{1/2}$ , в (не)	$E_{1/2}$ , в (не)	$E_{1/2}$ , в (не)
$\beta$ -SiW <sub>9</sub>	-0,80 (2)	-0,90 (2)			
$\alpha$ -SiW <sub>11</sub>	-0,65 (2)	-0,91 (2)			
$\alpha$ -SiMo <sub>12</sub>	+0,25 (2)	+0,13 (2)	-0,06 (2)		
$\beta$ -SiMo <sub>12</sub>	+0,35 (2)	+0,27 (2)	-0,13 (2)		
$\alpha$ -GeMo <sub>12</sub>	+0,36 (2)	+0,24 (2)	+0,06 (2)		
$\beta$ -GeMo <sub>12</sub>	+0,50 (2)	+0,40 (2)	0,0 (2)		
$\beta$ -PW <sub>9</sub>	-0,80 (2)	-0,89 (2)			
$\beta$ -AsW <sub>9</sub>	-0,80 (2)	-0,90 (2)			
$\alpha$ -PMo <sub>12</sub>	+0,36 (2)	+0,22 (2)	-0,01 (2)	-0,15 (2)	
$\beta$ -PMo <sub>12</sub>	+0,55 (2)	+0,37 (2)	-0,07 (2)		
$\alpha$ -AsMo <sub>12</sub>	+0,36 (2)	+0,24 (2)	+0,02 (2)	-0,13 (2)	-0,23 (2)
$\beta$ -AsMo <sub>12</sub>	+0,58 (2)	+0,41 (2)	+0,10 (2)	-0,18 (2)	
$\alpha$ -P <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub>	+0,46 (2)	+0,34 (20	+0,16 (2)	-0,14 (4)	
$\beta$ -P <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub>	+0,53 (2)	+0,41 (2)	+0,22 (2)	-0,07 (4)	
$\alpha$ -As <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub>	+0,48 (2)	+0,36 (2)	+0,19 (2)	-0,17 (4)	
$\beta$ -As <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub>	+0,55 (2)	+0,43 (2)	+0,25 (2)	-0,10 (4)	

#### Литература.

1. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", ч.3, 1969, стр. 364-373.
2. А.Поп, "Изополи- и гетерополиметаллаты", Новосибирск, "Наука", 1987.

## 2Л16. Химия элементов VII-Б группы.

	Mn	Tc	Re
N пп	25	43	75
$r_{\text{мет.}} \text{ (к.ч.12), пм}$	124	135,8	137
$r M^{\text{VII}}, \text{ пм}$	46	56	60
$r M^{\text{VI}}, \text{ пм}$	50	-	61
$r M^{\text{V}}, \text{ пм}$	52	60	62
$r M^{\text{IV}}, \text{ пм}$	52	72	72
$r M^{\text{III}}, \text{ пм}$	58(н.с.),64,5(в.с.)	64,5	-
$r M^{\text{II}}, \text{ пм}$	91	95	-
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1244	2200	3180
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	2060	4567	~5650
$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{ кДж/моль}$	13,4	23,8	34
$\Delta H_{\text{исп.}}^0, \text{ кДж/моль}$	221(8)	585	704
$\Delta H_{\text{ат.}}^0, \text{ кДж/моль}$	281(6)	-	779(8)
$d, \text{ г/см}^3$	7,43	11,5	21,0
$\rho, \text{ мом}\cdot\text{см}^{-1}$	185	-	19,3
решетка	( $\alpha$ )ОЦК	ГПУ	ГПУ

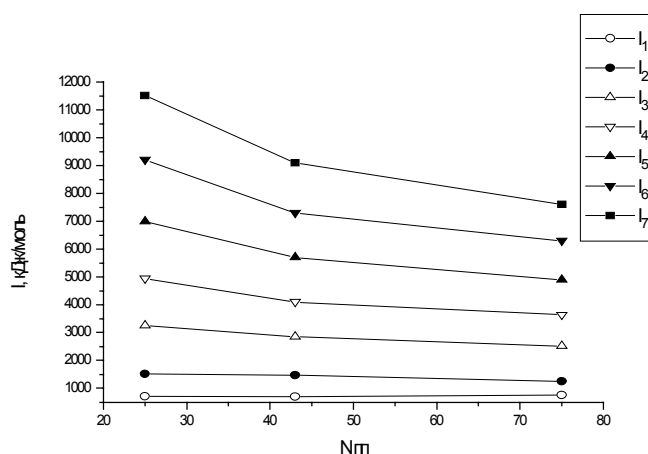


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации для элементов VII-Б группы.

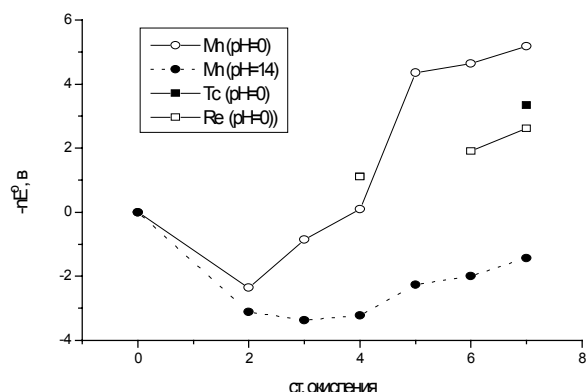
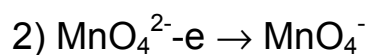
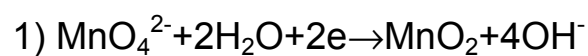
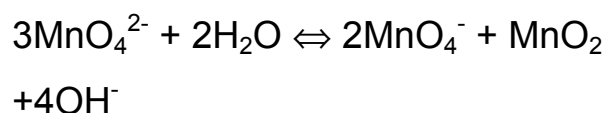
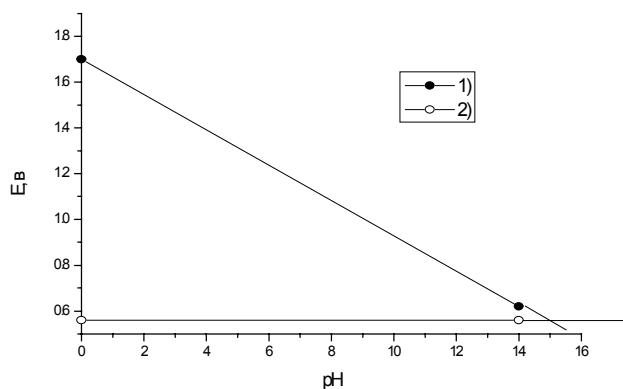
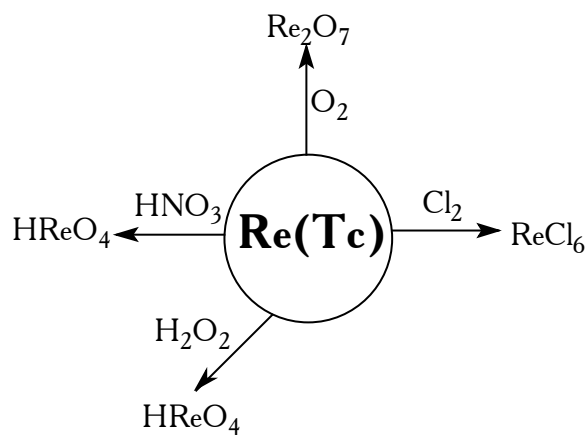
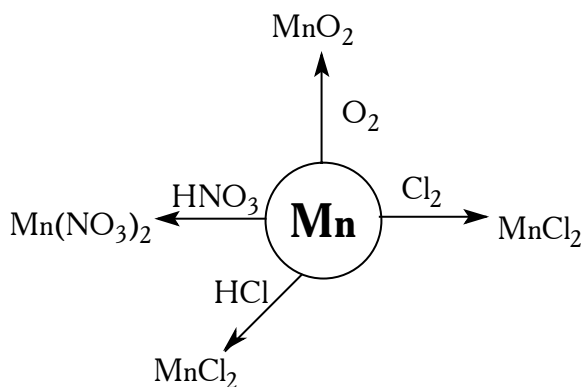


Рис.2. Диаграммы Фроста для элементов VII-Б группы.



СТ.ОК.	ЭЛ.КОНФ.	К.Ч.	Mn	Tc	Re
0	$d^7$	6	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
+1	$d^6$	6	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$\text{Tc}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$
			$\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$		
+2	$d^5$	6	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		
		4	$\text{MnCl}_4^{2-}$		
			$\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$		
+3	$d^4$	6	$\text{Mn}(\text{acac})_3$	$\text{Tc}(\text{acac})_3$	$\text{Re}_2(\text{ac})_4\text{Cl}_2$
		(5)	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{2-}$	$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$
+4	$d^3$	6	$\text{MnO}_2, \text{MnX}_6^{2-}$	$[\text{Tc}(\text{acac})_3]^+$	$\text{ReCl}_4, \text{ReX}_6^{2-}$
				$\text{TcX}_6^{2-}$	$\text{ReO}_2$
+5	$d^2$	4	$\text{MnO}_4^{3-}$		
		5		$\text{TcF}_5$	$\text{ReCl}_5, \text{ReOX}_4^-$
+6	$d^1$	4	$\text{MnO}_4^{2-}$		

		6		TcF <sub>6</sub>	ReO <sub>3</sub> , ReF <sub>6</sub>
+7	d <sup>0</sup>	3	MnO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		
		4	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
		6			Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
		8			KReF <sub>8</sub>

Свойства галогенидов элементов VII-Б группы.

ст.ок.	F	Cl	Br	I
+7	ReF <sub>7</sub> , желт., T <sub>пл.</sub> = 48,3, T <sub>кип.</sub> = 73,7			
+6	TcF <sub>6</sub> , желт., T <sub>пл.</sub> = 37,4, T <sub>кип.</sub> = 55,3			
	ReF <sub>6</sub> , желт., T <sub>пл.</sub> = 18,5, T <sub>кип.</sub> = 33,7	ReCl <sub>6</sub> , кр.-зел., T <sub>пл.</sub> = 29		
+5	TcF <sub>5</sub> , желт.			
	ReF <sub>5</sub> , желт.-зел., T <sub>пл.</sub> = 48, T <sub>кип.</sub> = 221	ReCl <sub>5</sub> , темн.-кор., T <sub>пл.</sub> = 220	ReBr <sub>5</sub> , темн.-кор.	
+4	MnF <sub>4</sub> , голубой			
		TcCl <sub>4</sub> , красн.		
	ReF <sub>4</sub> , голубой	ReCl <sub>4</sub> , темн.-кор.	ReBr <sub>4</sub> , темн.	ReI <sub>4</sub> , темп.
+3	MnF <sub>3</sub> , красный			
		(ReCl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , темно-красн.	(ReBr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , кр.-кор.	
+2	MnX <sub>2</sub> (X=F, Cl, Br, I)			



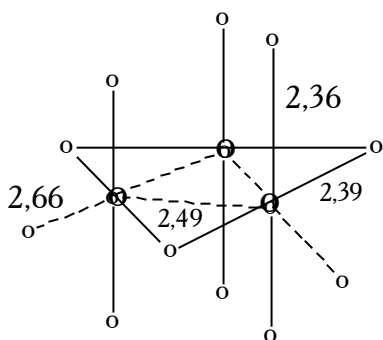
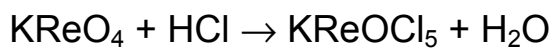
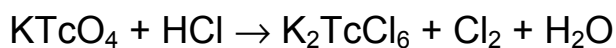
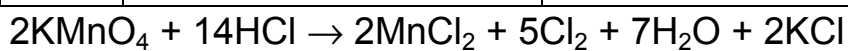


Рис.3. Строение  $(\text{ReCl}_3)_3$ .

Свойства оксогологенидов Mn, Tc, Re.

СТ.ОК.	F	Cl	Br
+7	$\text{MnO}_3\text{F}$ , т.-зел., $T_{\text{пл.}} = -78$ $T_{\text{кип.}} = 60$	$\text{MnO}_3\text{Cl}$ , желтый	
	$\text{TcO}_3\text{F}$ , желт., $T_{\text{пл.}} = 18,3$ , $T_{\text{кип.}} = \sim 100$	$\text{TcO}_3\text{Cl}$ , б.ц.	
	$\text{ReOF}_5$ , красный, $T_{\text{пл.}} = 43,8$ , $T_{\text{кип.}} = 73$		
	$\text{ReO}_2\text{F}_3$ , желт., $T_{\text{пл.}} = 90$ , $T_{\text{кип.}} = 185$		
	$\text{ReO}_3\text{F}$ , желт., $T_{\text{пл.}} = 147$ , $T_{\text{кип.}} = 164$	$\text{ReO}_3\text{Cl}$ , б.ц., $T_{\text{пл.}} = 4,5$ , $T_{\text{кип.}} = 13$	$\text{ReO}_3\text{Br}$ ,
+6	$\text{TcOF}_4$ , голубой, $T_{\text{пл.}} = 134$ , $T_{\text{кип.}} = 165$	$\text{MnO}_2\text{Cl}_2$ , желтый	
		$\text{TcOCl}_4$ , голубой	
	$\text{ReOF}_4$ , голубой, $T_{\text{пл.}} = 108$ , $T_{\text{кип.}} = 171$	$\text{ReOCl}_4$ , корич.. $T_{\text{пл.}} = 30$ , $T_{\text{кип.}} = 228$	$\text{ReOBr}_4$ , голубой
+5	$\text{ReOF}_3$ , темный	$\text{MnOCl}_3$ , лет.жидкость	
		$\text{TcOCl}_3$	$\text{TcOBr}_3$



## **Литература.**

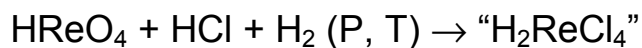
1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 538-548.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 245-261, 389-409.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр. 296-310.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 202-233.

## **Дополнительная литература.**

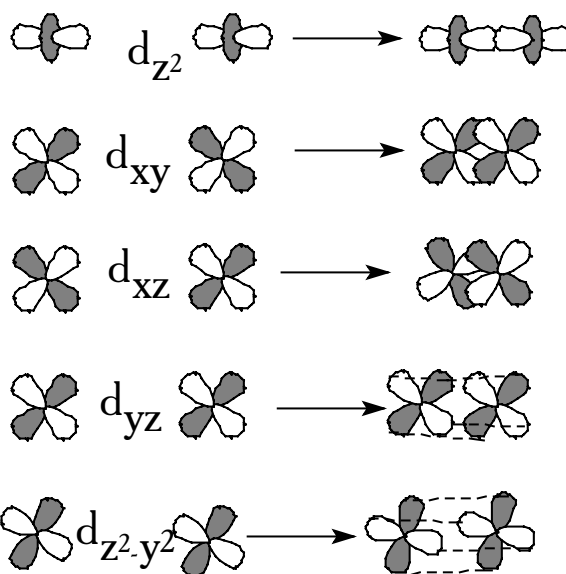
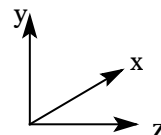
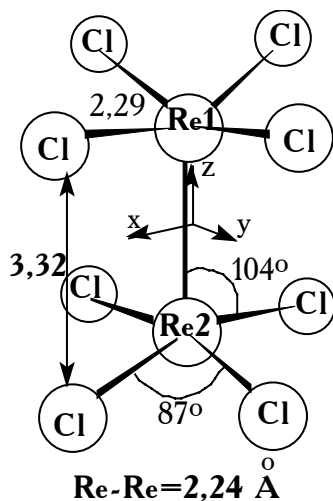
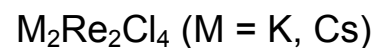
1. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, "Технеций", М., "Наука", 1981.

## 2Лес17. Соединения с кратными связями металл.

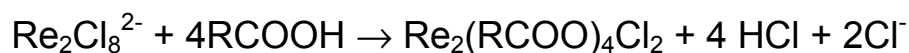
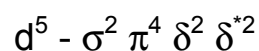
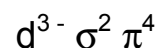
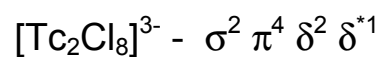
1963 -1965 г.г. ИОНХ АН СССР



MIT (Cotton F.A., Curtis N.F., Johnson B.F.G.)



—  $\sigma^*$   
 —  $\pi^*$   
 —  $\delta^*$   
 —  $\delta$   
 —  $\pi$   
 —  $\sigma$



соединение	Re - Re, Å
$\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,241
$(\text{NH}_4)_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,234
$(\text{NBu}_4)_2 \text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,222
$\text{Re}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_4\text{Cl}_2$	2,236
$\text{Re}_2[(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}]_4\text{Br}_2$	2,234

$\text{Re}_2[\text{CH}_3\text{COO}]_2\text{Cl}_4$	2,211
$(\text{NH}_4)_2[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_6]$	2,260
$\text{Re}_2[(\text{PhN})_2\text{CPh}]_2\text{Cl}_4$	2,177

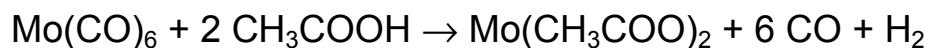
### Характеристики кратной связи М-М.

электрон.конфиг.	соединение	l М-М, Å	E $\delta \rightarrow \delta^*$ , $\text{cm}^{-1}$
$d^4 - d^4$	$\text{Cr}_2(\text{AcO})_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	2,836	21 000
	$\text{Mo}_2(\text{AcO})_4$	2,093	21 700 (z) 21 975 (xy) 22 345 (xy)
	$\text{Mo}_2(\text{HCOO})_4$	2,091	21 870 (z) 22 270 (xy) 22 660 (xy)
	$\text{Mo}_2(\text{SO})_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	2,111	19 400
	$\text{Re}_2(\text{HCOO})_4\text{Cl}_2$	2,235	20 120
	$\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4\text{Cl}_2$	2,234	19 650
	$\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2$	2,209	15 750
	$\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$	2,15	17 897
	$\text{Mo}_2\text{Br}_8^{4-}$	2,135	19 400
	$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$	2,224	14 183
	$\text{Re}_2\text{Br}_8^{2-}$		13 597
	$\text{Re}_2\text{I}_8^{2-}$		13 000
	$\text{Re}_2(\text{CNS})_8^{2-}$		10 000
	$\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{2-}$	2,117	14 400
$d^4 - d^5$	$\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$		5 900
	$\text{Mo}_2\text{Br}_6^-$		13 900
	$\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4^{3-}$		6 900
	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PPr}_3)_4^+$		6 653
$d^5 - d^5$	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PPr}_3)_4$	2,232	13 790
$d^5 - d^6$	$\text{Ru}_2(\text{AcO})_4\text{Cl}$	2,287	9 000

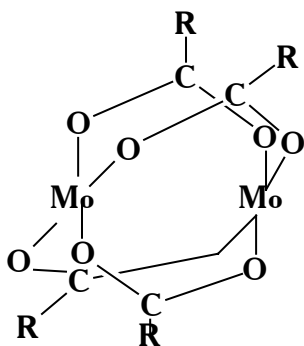
Энергии спектральных переходов в анионах  $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

переход	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$\delta \rightarrow \delta^*$	17 900	14 183	13 597	13 000
$\delta \rightarrow \pi^*$		17 062	17 475	
$\pi \rightarrow \pi^*$		39 200	26 000	19 400
$\pi_{(x)} \rightarrow \delta^* (a^3E_4)_z$		27 000	21 290	

G.Wilkinson, J.Chem.Soc., 1964, p.2538.



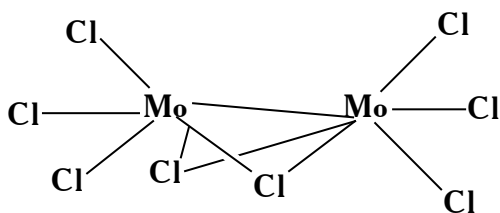
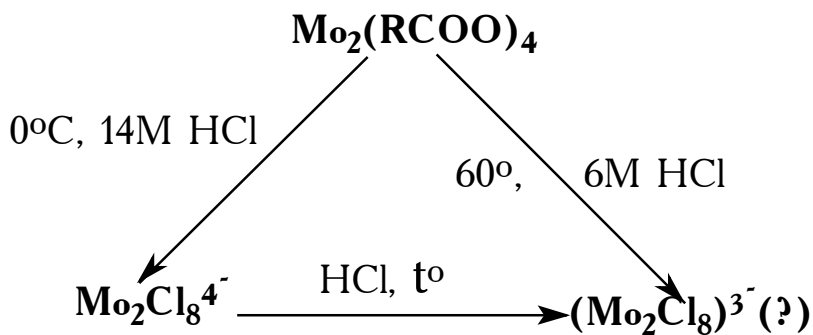
D.Lowton, R.Mason, J.Amer.Chem.Soc., 1965, v.87, p.921.



Mo - Mo 2,11 Å

$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$

J.W.Brancic, F.A.Cotton (1969-1970)



$\mu = 0,3$  м.Б., ст.ок.+3, Mo-Mo 2,371 Å,  
 $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$  (ИК, nR): Brancic,  
 Bino,Cotton 1979 -80 г.г.

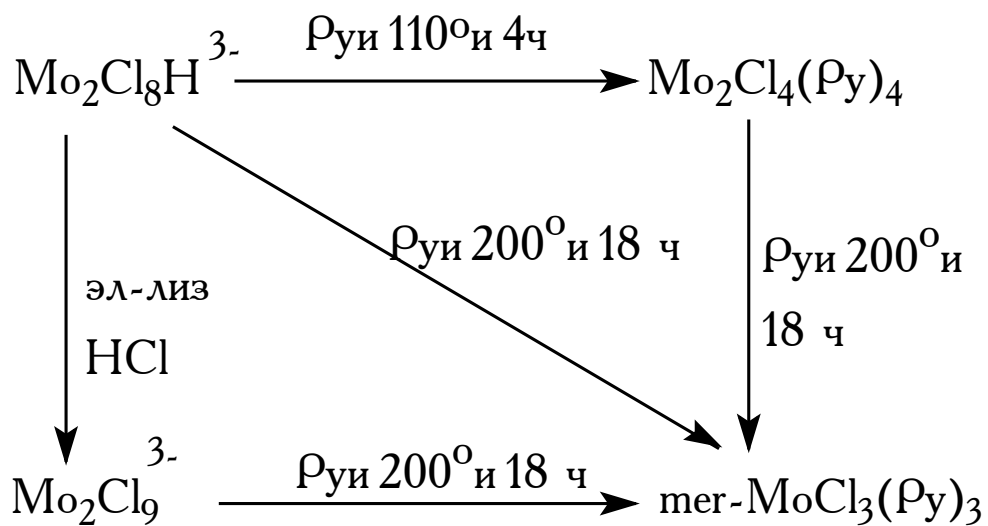
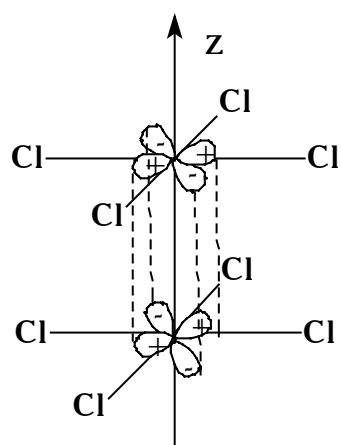
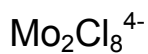
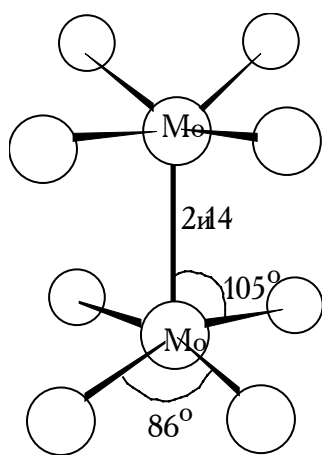
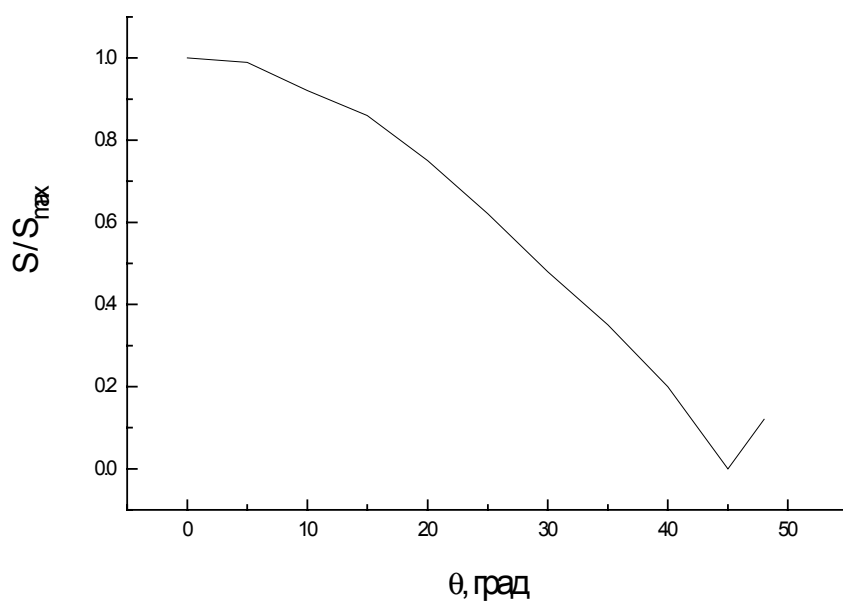


Схема химических превращений  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$ .



Inorg.Chem., 1969, v.8, p.7.



Зависимость перекрывания по  $\delta$ -типу от угла внутреннего вращения  $\theta$ .

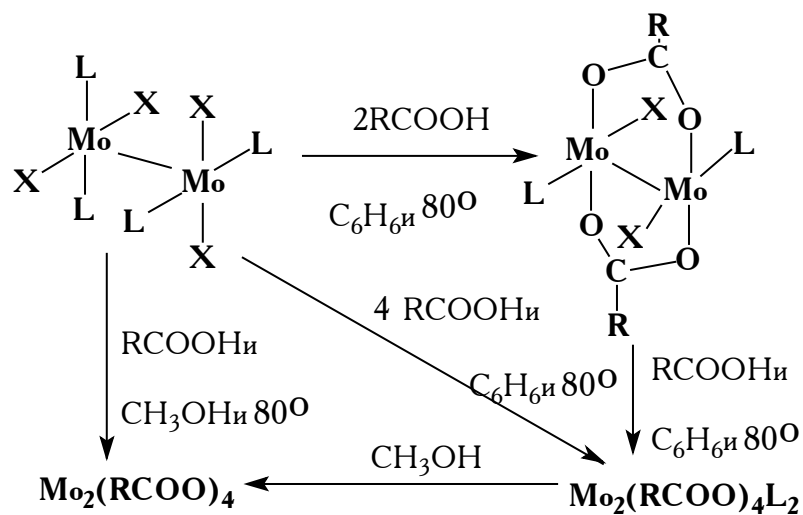
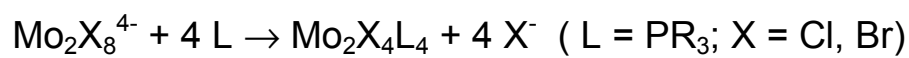
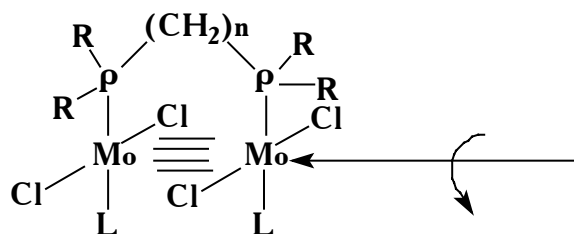


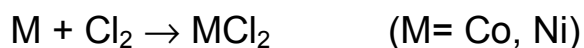
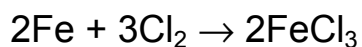
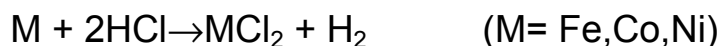
Схема химических превращений  $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{L}_4$ .

Литература.

1. Ф.А.Коттон, Р.Уолтон, "Кратные связи металл-металл", М., "Мир", 1985.

**2Л18.** Химия элементов триады железа: Fe, Co, Ni.

	Fe	Co	Ni
N пп	26	27	28
эл. строение	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Э.О.	1,83	1,88	1,91
$r_{\text{мет.}}, \text{ пм}$	124,1	125,3	124,6
$rM^{\text{VI}}, \text{ пм}$	25	-	-
$rM^{\text{IV}}, \text{ пм}$	58,5	53	48
$rM^{\text{III}}, \text{ пм (н.с.)}$	55	54,5	56
$rM^{\text{III}}, \text{ пм (в.с.)}$	64,5	66,5	60
$rM^{\text{II}}, \text{ пм (н.с.)}$	61	65	-
$rM^{\text{III}}, \text{ пм (в.с.)}$	78	74,5	69
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1535	1495	1455
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	2750	3100	2920
$\Delta H_{\text{пл.}}^0, \text{ кДж/моль}$	13,8	16,3	17,2
$\Delta H_{\text{исп.}}^0, \text{ кДж/моль}$	340(13)	382	375(17)
$\Delta H_{\text{ат.}}^0, \text{ кДж/моль}$	398(18)	425(17)	429(13)
$d(20^\circ, \text{ г/см}^3)$	7,874	8,90	8,908
$\rho(20^\circ), \text{ мом}\cdot\text{см}^{-1}$	9,71	6,28	6,84





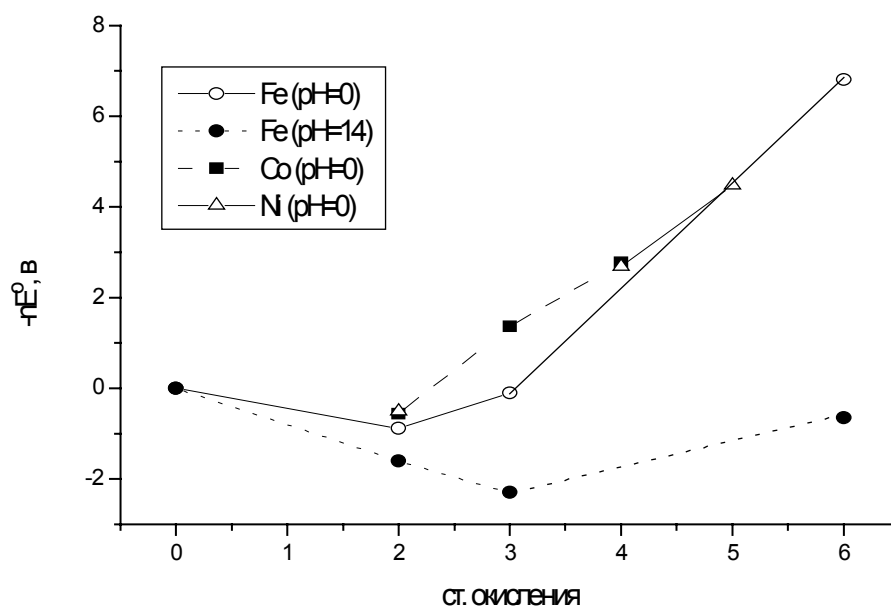


Рис.1. Диаграммы Фроста для элементов триады железа.

$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$E^\circ, \text{В}$
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	1,12
$[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$	0,96
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0,77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,02
$[\text{Fe}(\text{edta})]^-$	$[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$	-0,12
$[\text{Fe}(\text{quin})_3]$	$[\text{Fe}(\text{quin})_3]^-$	-0,30
$\text{Co}^{\text{III}}$	$\text{Co}^{\text{II}}$	$E^\circ, \text{В}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,83
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	0,57
$[\text{Co}(\text{edta})]$	$[\text{Co}(\text{edta})]^-$	0,37
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	0,31
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	0,18
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,108
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-} + \text{CN}^-$	-0,80

Низкоспиновые комплексы Co(III) - d<sup>6</sup>.

$$\nu_1 = {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$$

$$\nu_2 = {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$$

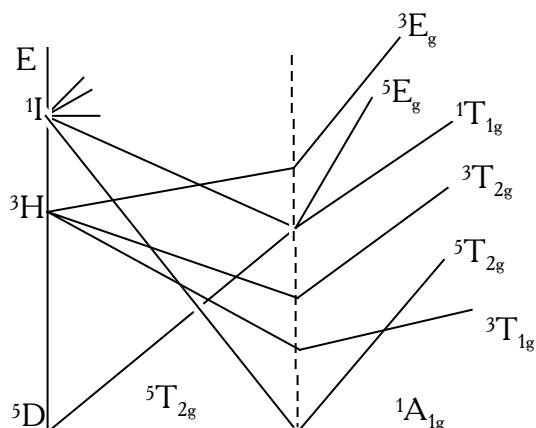
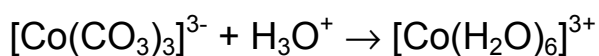
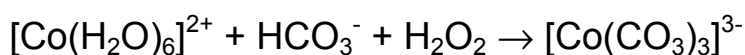
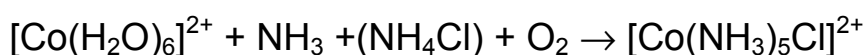
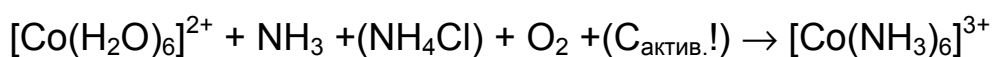


Рис.2. ДиаграммаТанабе-Сугано для электронной конфигурации d<sup>6</sup>.

Соединение	окраска	$\nu_1$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_2$ , см <sup>-1</sup>	10 Dq, см <sup>-1</sup>	B, см <sup>-1</sup>
[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	голубая	16 600	24 800	18 200	670
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	желтая	21 000	29 500	22 900	620
[Co(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	зеленая	16 600	23 800	18 000	540
[Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	золотистая	21 400	29 500	23 200	590
[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	золотистая	32 400	39 000	33 500	460



Комплексы Co(II) - d<sup>7</sup>.

Октаэдрические комплексы.

$$\nu_1 = {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$$

$$\nu_2 = {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$$

Тетраэдрические комплексы.

$$\nu_3 = {}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$$

$$\nu_2 = {}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$$

( $\nu_1 = {}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F) \sim 3\,000 - 5\,000\text{ см}^{-1}$ ).

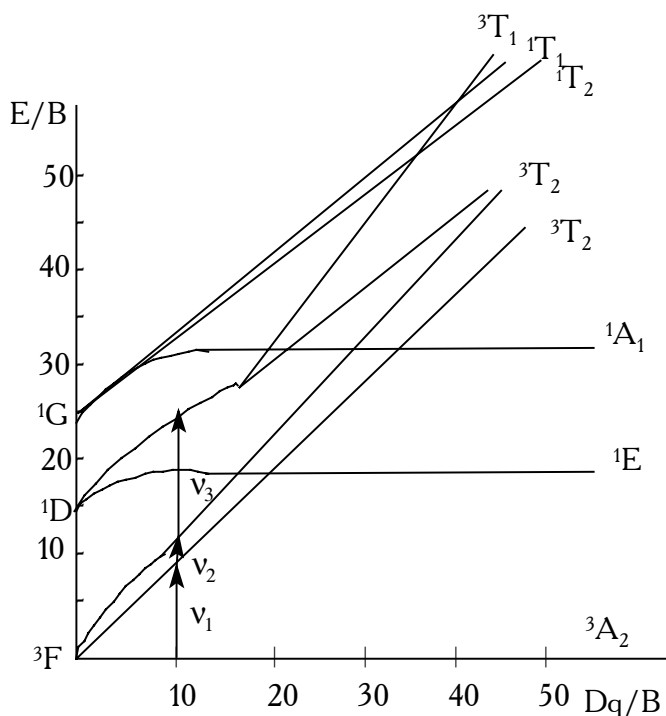
Спектральные характеристики октаэдрических комплексов Co(II).

	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$10 Dq, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	11 300	-	22 000	12 670	790
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9 000	-	21 100	10 200	885
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 100	16 000	19 400	9 200	825
$\text{CoCl}_2$	6 600	13 300	17 250	6 900	780

Спектральные характеристики тетраэдрических комплексов Co(II).

	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$10 Dq, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	7 780	16 200	4 500	691
$[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$	6 750	14 900	3 920	658
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	5 460	14 700	3 920	658
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	4 600	13 250	2 650	665

Комплексные соединения Ni(II) -  $d^8$ .



октаэдр

$$\nu_1 = {}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F) = 10 Dq$$

$$\nu_2 = {}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

тетраэдр

$$\nu_1 = {}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$$

Рис.3. Диаграмма Танабе-Сугано для октаэдрического окружения  $d^8$ .

Спектральные характеристики октаэдрических комплексов Ni(II) -d<sup>8</sup>.

	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	$\nu_2, \text{cm}^{-1}$	$\nu_3, \text{cm}^{-1}$	$10 Dq, \text{cm}^{-1}$
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	7 730	12 970	24 040	7 730
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 750	17 500	28 200	10 750
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 500	13 800	25 300	8 500
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	11 200	18 350	29 000	11 200
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	12 650	19 200	-	12 650

Спектральные характеристики тетраэдрических комплексов Ni(II) - d<sup>8</sup>.

	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	$\nu_2, \text{cm}^{-1}$	$\nu_3, \text{cm}^{-1}$	$10 Dq, \text{cm}^{-1}$
$[\text{NiI}_4]^{2-}$	-	7 040	14 030	3 826
$[\text{NiBr}_4]^{2-}$	-	7 000	13 230	3 790
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	-	7 549	14 250	4 096
$[\text{NiBr}_2(\text{OPPh}_3)_2]$	-	7 250	15 580	3 950

### Литература.

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 548-584.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 260-310.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.318-377.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 233-273.

## 2Л19. Химия платиновых металлов.

	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
N пп	44	76	45	77	46	78
эл.конф.	$4d^7 5s^1$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$4d^8 5s^1$	$5d^7 6s^2$	$4d^{10} 5s^0$	$5d^9 6s^1$
ЭО	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
$r_{\text{мет.}}, \text{ пм}$	134	135	134	135,5	137	138
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	2282	3045	1960	2443	1552	1769
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	4050	5025	3760	4550	2940	4170
$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{ кДж/моль}$	25,5	31,7	21,6	26,4	17,6	19,7
$\Delta H_{\text{ат.}}, \text{ кДж/моль}$	640	791	556	669	377	545
$d, \text{ г/см}^3$	12,41	22,57	12,39	22,61	11,99	21,41
$\rho, \text{ ом}\cdot\text{см}^{-1}$	6,71	8,12	4,33	4,71	9,93	9,85
структура	ГПУ	ГЦК	ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГЦК

Ru - Россия (лат.); Os - пахнущий (греч.);

Rh - розовый; Ir - радужный;

Pd - богиня Паллада; Pt - “серебришко” (исп.).

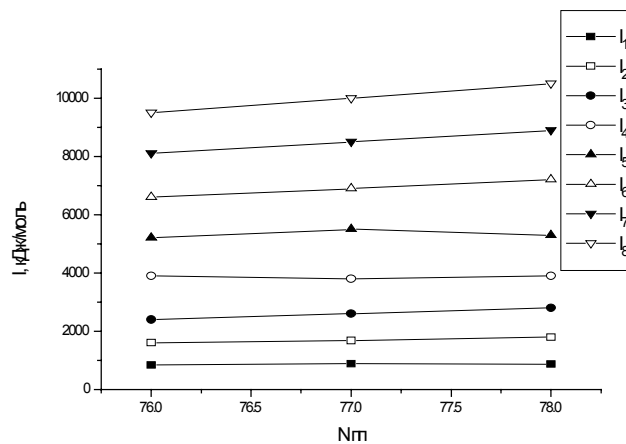
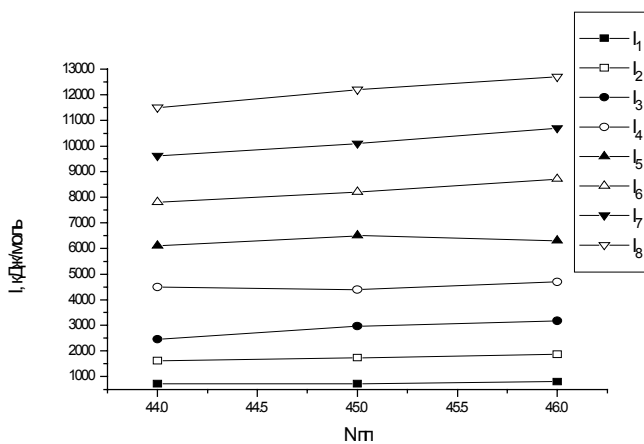
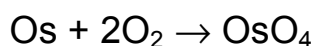


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации платиновых металлов 4d-ряда.

Рис.2. Изменение потенциалов ионизации платиновых металлов 5d-ряда.



	$\text{RuO}_4$	$\text{OsO}_4$
--	----------------	----------------

$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	25	41
$\Delta H_f^\circ, \text{кДж/моль}$	-239,3	-394
$I_{\text{Э-О}}, \text{пМ}$		174
$E_{\text{ион.}}, \text{В}$	12,3	13,0
$K_a \text{ (в воде)}$	$7 \cdot 10^{-12}$	$10^{-12}$
раст. в $\text{CCl}_4$ , г/100 г		375
раств. в воде, г/100 г		7

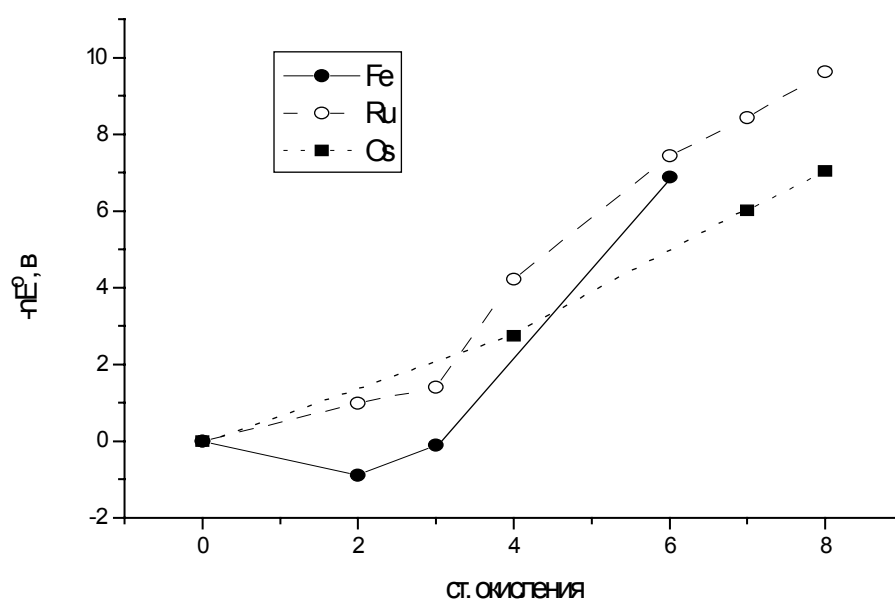
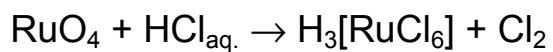
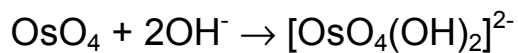
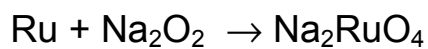


Рис.3. Диаграммы Фроста для элементов подгруппы железа (Fe, Ru, Os).



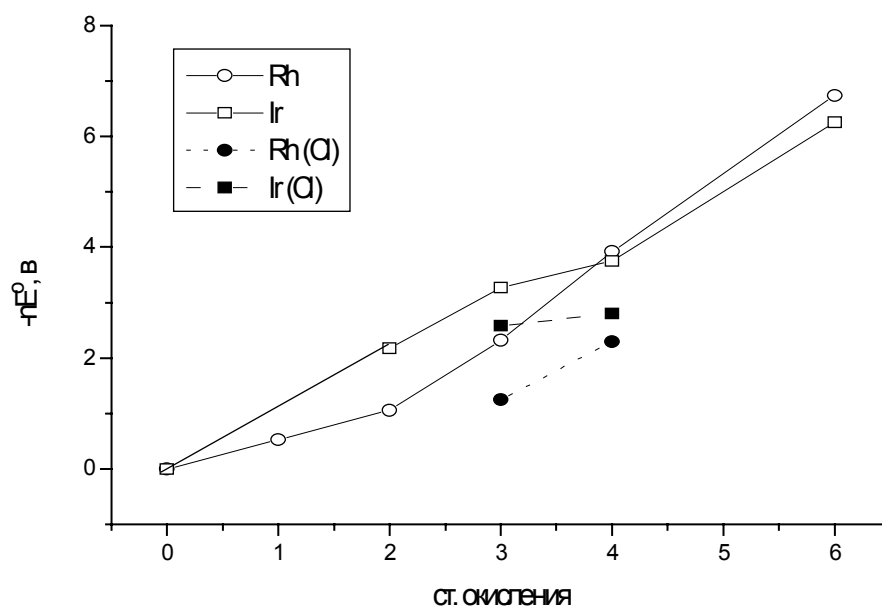


Рис.4. Диаграммы Фроста для Rh, Ir (pH=0).



$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль                      24267              280

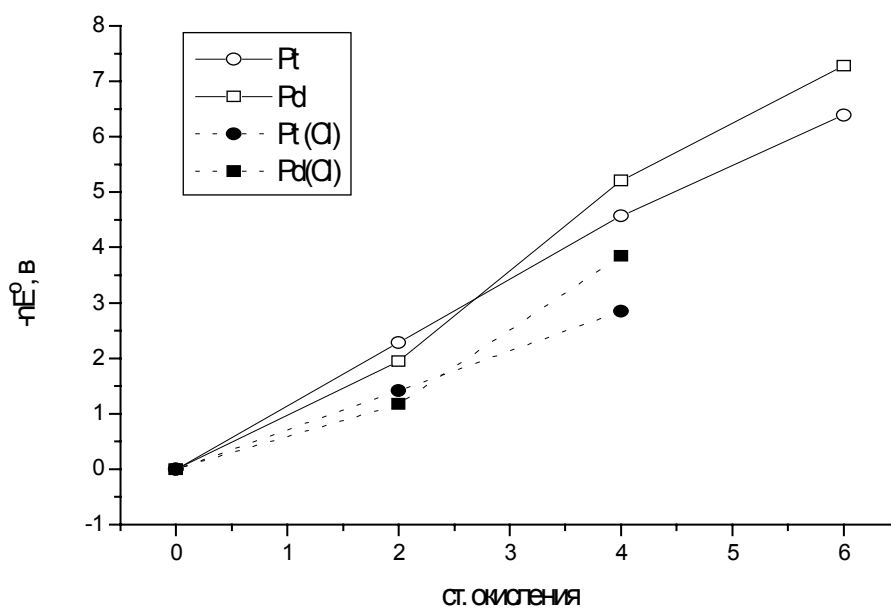
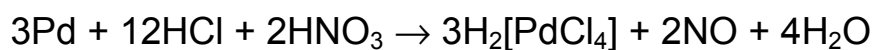
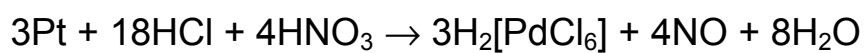
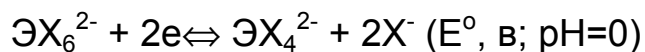


Рис.5. Диаграммы Фроста для Pt, Pd (pH=0)/

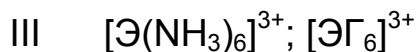
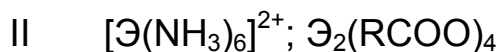




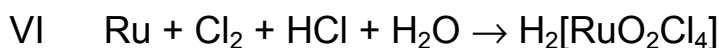
Э	X= ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Pd	1,60	1,29	0,99	0,42
Pt	1,10	0,74	0,64	0,39

## 2Л20. Комплексные соединения платиновых металлов.

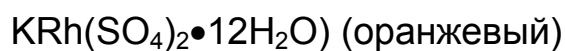
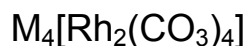
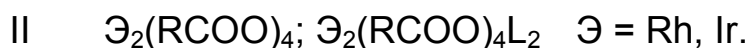
Ru, Os (II, III, IV)



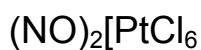
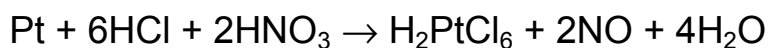
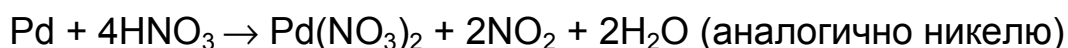
Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> - рутеноцен (аналог ферроцена)



**Rh, Ir (II, III, IV).**



Pd, Pt (II, IV)

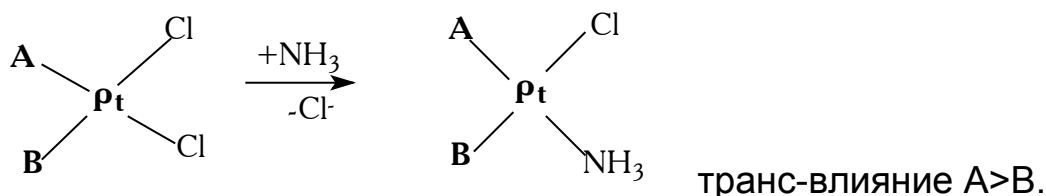
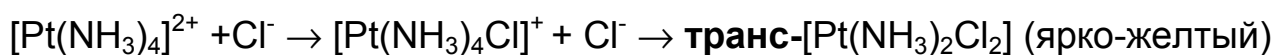
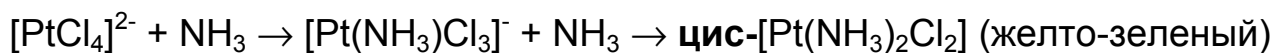




Устойчивость галоогенидных комплексов M(II).

M	$MCl_4^{2-}$	$MBr_4^{2-}$	$MI_4^{2-}$
Pd	$6 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-17}$	$10^{-25}$
Pt	$3 \cdot 10^{-17}$	$4 \cdot 10^{-21}$	$3 \cdot 10^{-30}$

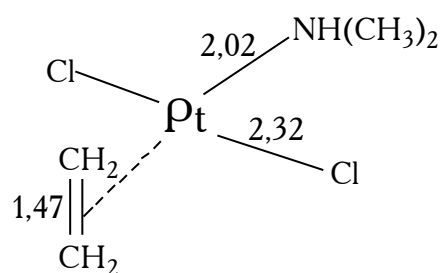
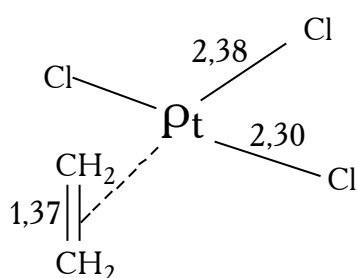
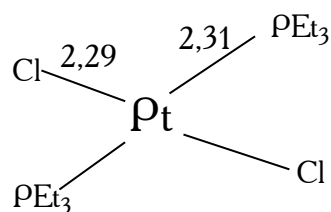
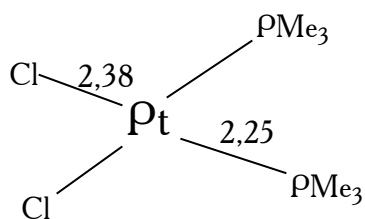
И.И.Черняев 1926 г. Правило транс-влияния.



Ряд транс-влияния:

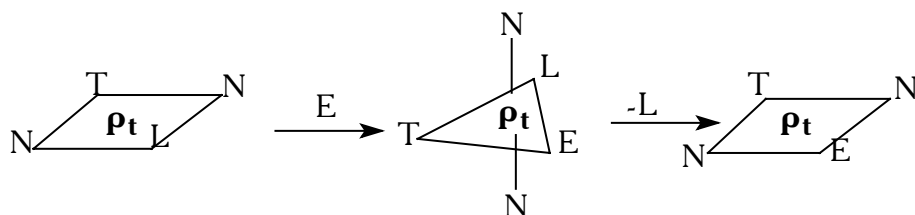


Статический эффект транс-влияния.



Соль Цейзе -  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$

$[PtCl_2(NH_3)(C_2H_4)]$

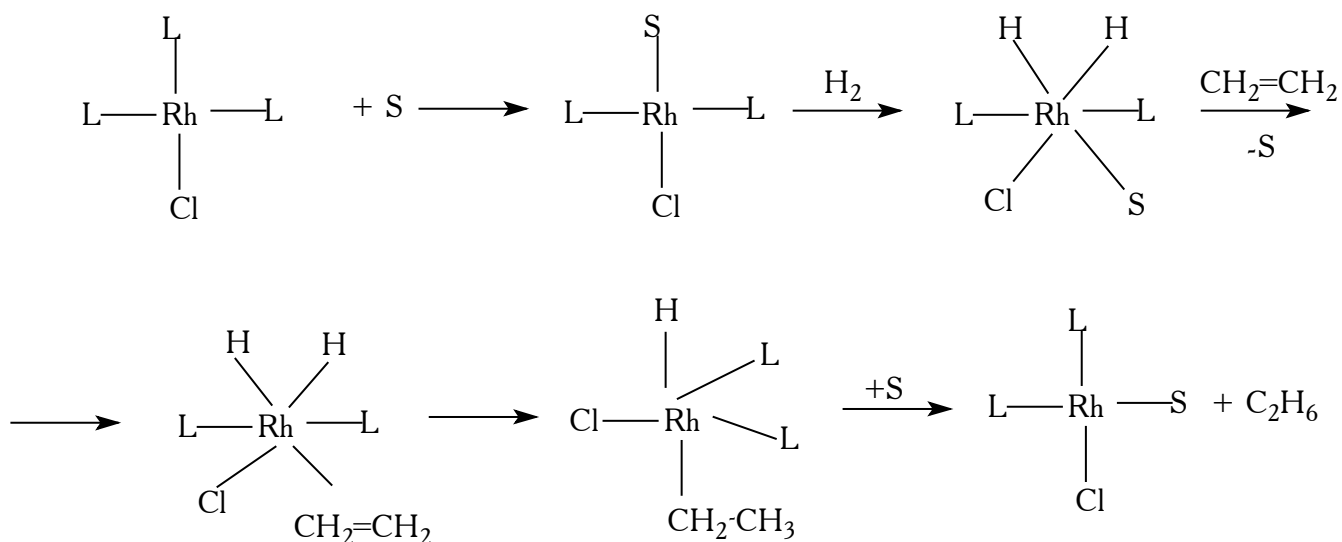


Катализ.

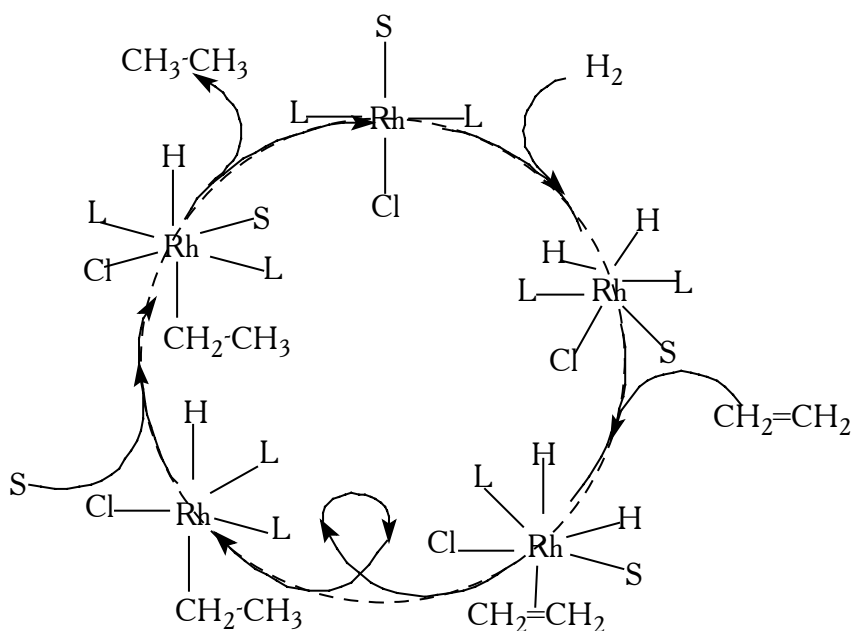
1) Гетерогенный (Pt, Pd, Rh, ...[Ni]) - процессы гидрирования - дегидрирования, риформинга.

2) Гомогенный катализ ( комплексные соединения платиновых металлов).

Катализатор Вилкинсона (G.Wilkinson).

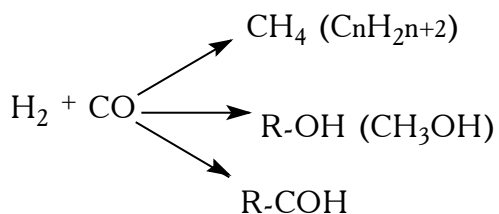


Петли Толмена.



Гидрирование, гидроформилирование.

Синтез - газ (H<sub>2</sub> + CO).



Получение платиновых металлов.

1. Обогащение (промывка - самородки; электролиз - шламы).

2. Вскрытие:

Pd, Pt - "царская водка";

Ir, Rh -сплавление с  $\text{NaHSO}_4$ ;

Ru, Os - окисление; сплавление с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

3. Разделение:

а) окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений.

б) осажждение координационных соединений.

4. Выплавка металлов.

### **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 548-584.

2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 410-476.

3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.377-413.

4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 273-289.

### **Дополнительная литература.**

1. "Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы" (под ред.И.И.Черняева), М., "Наука", 1964.

## 2Л21. Химия элементов I-Б группы: Cu, Ag, Au.

	<b>Cu</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>
N пп	29	47	79
ЭО	1,90	1,93	2,54
эл. конфигурация	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
$r_{мет.}, \text{ пм}$	127,8	144,4	144,2
$rM^V, \text{ пм}$	-	-	57
$rM^{III}, \text{ пм}$	54	75	85
$rM^{II}, \text{ пм}$	73	94	-
$rM^I, \text{ пм}$	77	115	137
$I_1, \text{ кДж/моль}$	745,4	<u>731</u>	<b>890,1</b>
$I_2, \text{ кДж/моль}$	<u>1958</u>	<b>2073</b>	1980
$I_3, \text{ кДж/моль}$	<b>3554</b>	3361	<u>2900</u>
$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	1083	<u>961</u>	<b>1064</b>
$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$	2570	2155	2808
$\Delta H_{пл.}, \text{ кДж/моль}$	13,0	11,1	12,8
$\Delta H_{исп.}, \text{ кДж/моль}$	307	258	343
$\Delta H_{ат.}, \text{ кДж/моль}$	337	284	379

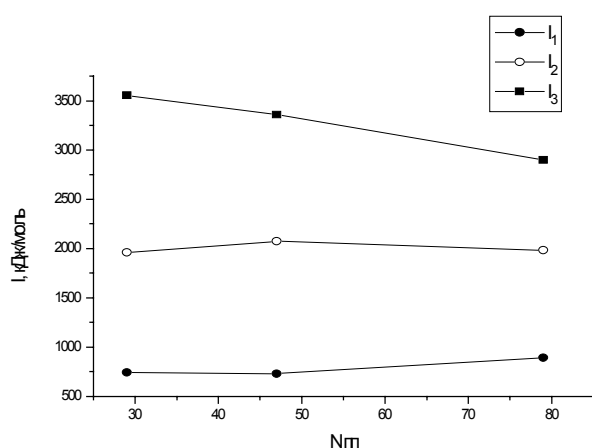


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации Cu, Ag, Au.

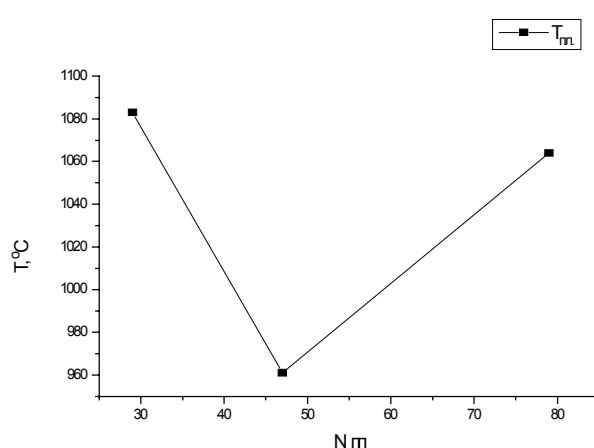


Рис.2. Изменение температур плавления Cu, Ag, Au.

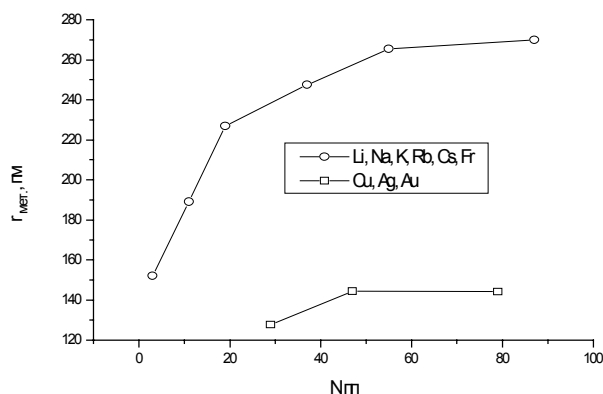


Рис.3. Изменение металлических радиусов Cu, Ag, Au в сопоставлении со щелочными металлами.

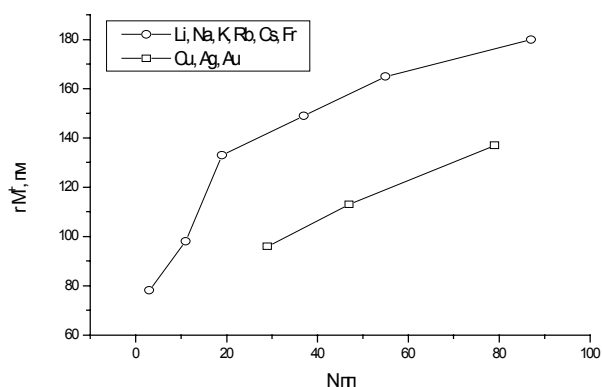


Рис.4. Изменение ионных радиусов Cu, Ag, Au в сопоставлении со щелочными металлами.

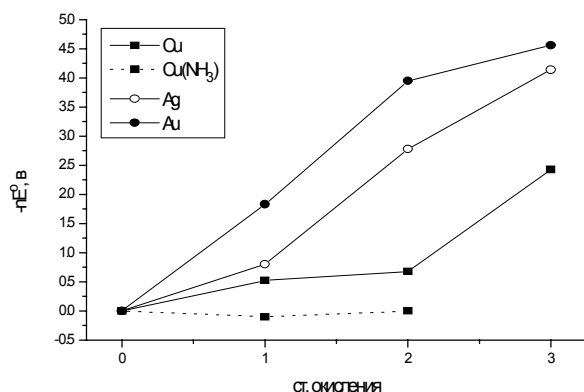


Рис.5. Диаграммы Фроста Cu, Ag, Au.

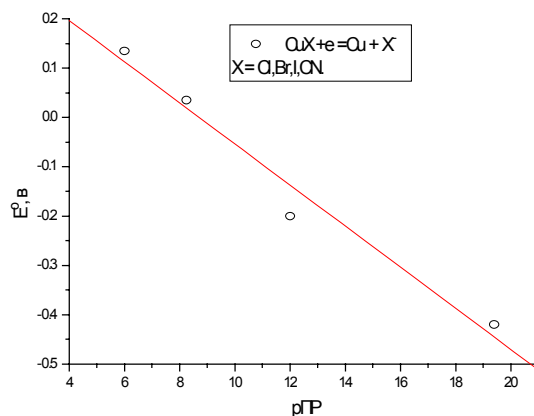
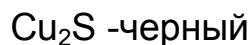
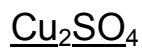
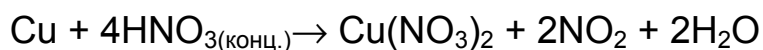
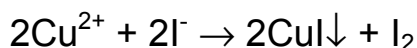
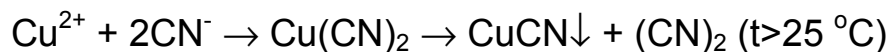
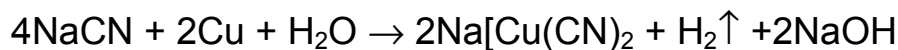
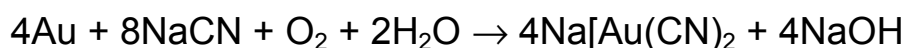
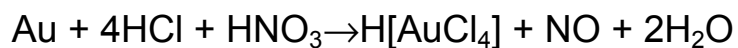


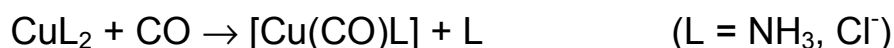
Рис.6. Изменение потенциалов CuX от растворимости.



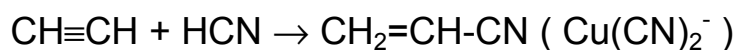
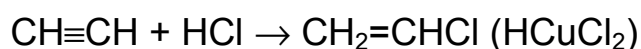


Устойчивость комплексных соединений (pK) Cu(I), Ag(I), Au(I).

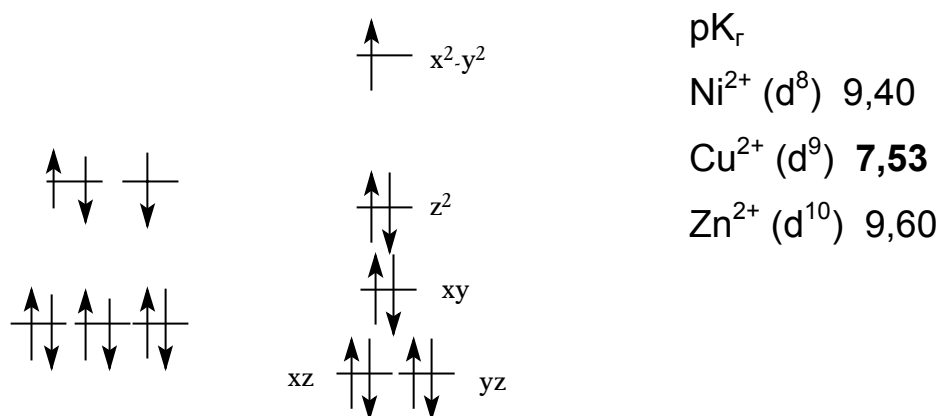
Состав комплекса	M = Cu	Ag	Au
$\text{MCl}_3^{2-}$	5,30	5,40	-
$\text{MBr}_2^-$	5,89	7,11	12,4
$\text{MI}_2^-$	8,76	13,85	-
$\text{M}(\text{CNS})_2^-$	12,11	7,57	2,3
$\text{M}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$	12,22	13,60	-
$\text{M}(\text{CN})_2^-$	24	21,1	38,3
$\text{M}(\text{NH}_3)_2^+$	10,87	7,03	-



Катализ Cu(I).



Э<sup>II</sup> (d<sup>9</sup>)      Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup> к.ч. 6 - искаженный октаэдр



Структурные искажения координационного полиэдра Cu(II). (Эффект Яна-Теллера).

Соединение	длины экваториальных связей	длины аксиальных связей, пм
$\text{CuF}_2$	193 (4 F)	227 (2 F)
$\text{CuCl}_2$	230 (4 Cl)	293 (2 Cl)
$\text{CuBr}_2$	240 (4 Br)	318 (2 Br)

$\text{Na}_2\text{CuBr}_4$	191 (4 Br)	237 (2 Br)
$\text{KCuF}_3$	207 (4 F)	196 (2 F)
$\text{CuCl}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$	228 (2 Cl), 193 (2 $\text{H}_2\text{O}$ )	295 (2 Cl)
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	205 (4 $\text{NH}_3$ )	259 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 337 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	207 (4 $\text{NH}_3$ )	262 (2 $\text{NH}_3$ )

$\text{Ag(II)} \quad d^9 \quad \text{к.ч.} = 4 \text{ (квадрат)}$

$[\text{Ag}(\text{Py})_4]^{2+}; [\text{Ag}(\alpha\text{-dipy})_2]^{2+}; [\text{Ag}(\text{phen})_2]^{2+}.$

$\text{Ag}^+ + 4\text{Py} + 1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{Py})_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

$\text{Э(III)} \quad d^8$

$3\text{CsCl} + \text{CuCl}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{Cs}_3\text{CuF}_6 \quad (\mu = 2,8 \text{ м.Б.})$

$\text{KCuO}_2, \quad \text{Li}_6\text{Cu}_2\text{O}_6 \quad (\text{квадрат, квадратная пирамида})$

$\text{к.ч.} = 4 \quad \text{к.ч.} = 5$

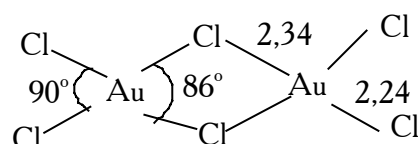
$[\text{M}^{\text{III}}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}; [\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-} \quad \text{M} = \text{Ag, Cu}$

$\text{M}^{\text{I}}\text{AgF}_4 \quad \text{M}^{\text{I}} = \text{K, Cs} \quad \text{к.ч.} = 4 \quad (\text{квадрат})$

$“\text{AgO}” \Rightarrow \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2 \quad \text{Ag}^{\text{I}} - \text{O} \ 2,18 \text{ \AA} \ (\text{к.ч.} = 2) \quad \text{Ag}^{\text{III}} - \text{O} \ 2,05 \text{ \AA} \ (\text{к.ч.} = 4)$

$\text{AuX}_4^- \quad \text{к.ч.} = 4, \text{ квадрат } \text{X} = \text{F, Cl, Br, CN}$

$\text{AuCl}_3$



$(\text{AuF}_2\text{F}_{2/2})_6 \rightleftharpoons \text{AuF}_3$

$\text{Au}^{\text{V}} \quad \text{Au} + \text{O}_2 + 3\text{F}_2 \ (370^\circ, 8 \text{ атм}) \rightarrow \text{O}_2[\text{AuF}_6] \ (-180^\circ) \rightarrow \text{AuF}_5$

$\text{Cu}^{\text{IV}} \ (d^7) \ \text{Cs}_2\text{CuF}_6$

## Литература.

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 585-595.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 311-327, 476-490.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.244-279.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 289-338.

## 2Л22. Химия элементов II-Б группы: Zn, Cd, Hg.

	Zn	Cd	Hg
N пп	30	48	80
эл. конфигурация	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^2$
$r_{мет.}, \text{ пм}$	133,2	148,9	160
$r_{Э^{II}}, \text{ пм}$	83	103	112
$r_{Э^I}, \text{ пм}$	-	114	127
ЭО	165	1,69	2,00
$I_1, \text{ кДж/моль}$	906,4	867,6	<b>1007,0</b>
$I_2, \text{ кДж/моль}$	1733,3	1631	<b>1809,7</b>
$I_3, \text{ кДж/моль}$	3832,6	3616	3300
$d, \text{ г/см}^3$	7,14	8,65	13,534
$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	420	321	-39
$T_{кип} ^\circ\text{C}$	913	767	357
$\Delta H_{ат.}, \text{ кДж/моль}$	129,3	111,9	61,3
$\rho, \text{ мом}\cdot\text{см}^{-1}$	5,8	7,5	95,8

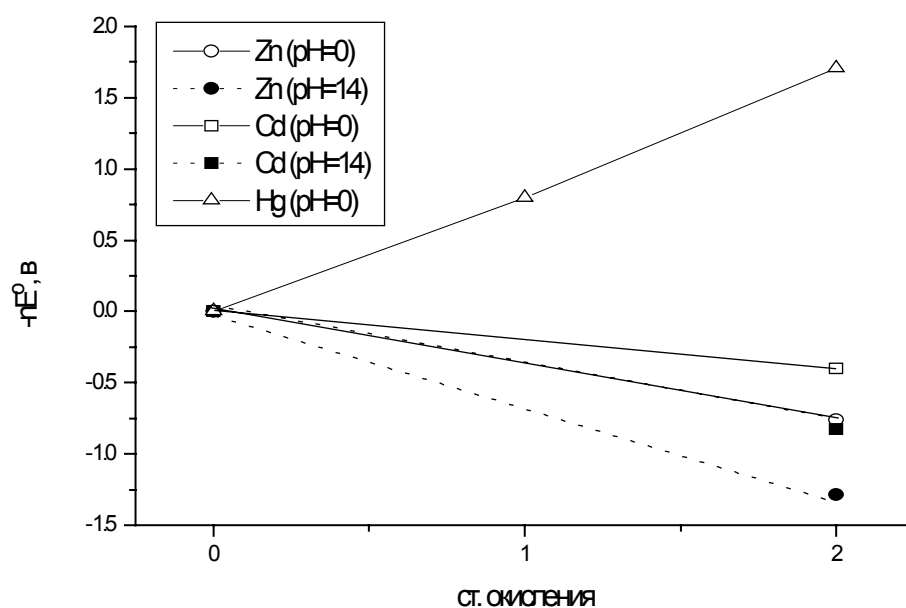
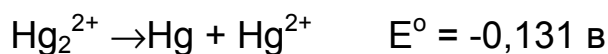
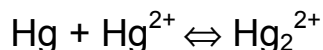
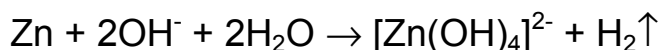
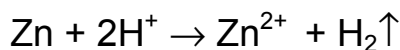


Рис.1. Диаграммы Фроста для Zn, Cd, Hg.

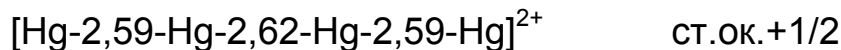
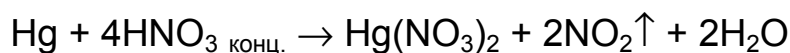




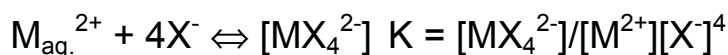
$$E^\circ = (RT/nF)\ln K = 0,059/n \cdot \lg K$$

$$\lg K = -0,131/0,0591 = -2,217$$

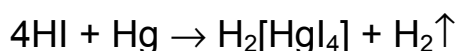
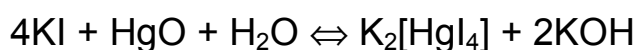
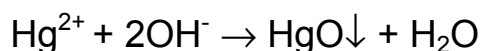
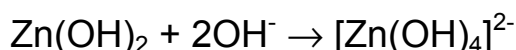
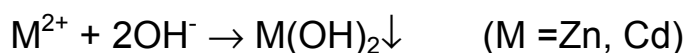
$$\text{p}K = 2,217; K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,0061$$



Устойчивость комплексных соединений.



$\text{X}^-/\text{M}^{2+}$	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>
$\text{Cl}^-$	1	$10^3$	$10^{16}$
$\text{Br}^-$	$10^{-1}$	$10^4$	$10^{22}$
$\text{I}^-$	$10^{-2}$	$10^6$	$10^{30}$
$\text{NH}_3$	$10^9$	$10^7$	$10^{19}$
$\text{CN}^-$	$10^{16}$	$10^{18}$	$10^{41}$



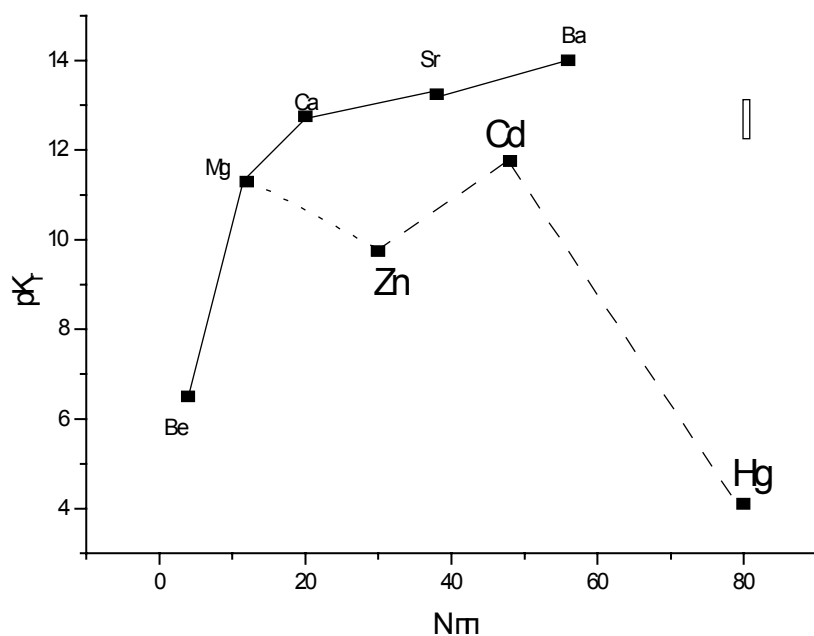
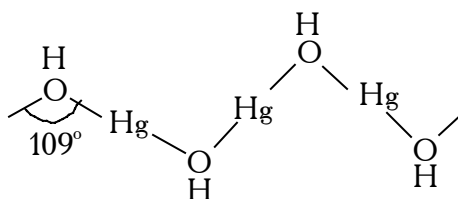
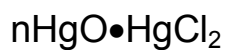
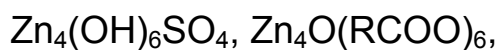


Рис.2. Изменение констант гидролиза ионов элементов II группы.



Галогениды.



	F	Cl	Br	I
$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	183	99	78	50
$T_{пл.}$ , °C	875	326	394	446
$T_{кип.}$ , °C	1550	772	656	624
раст., моль/л	0,09	27	21	14



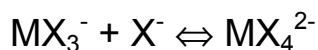
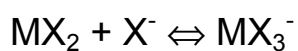
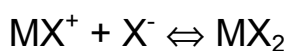
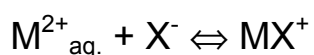
$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	167	93	75	48
$T_{пл.}$ , °C	1078	564	568	388

$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	1750	980	847	741
раст., моль/л	0,3	7	4	2,5

### **HgX<sub>2</sub>**

$\Delta H_f^\circ, \text{кДж/моль}$	95	55	41	25
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	645	277	238	257
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	650	304	319	354
раст., моль/л	гидролизуется	0,3	0,017	$10^{-4}$

### Аутокомплексобразование.

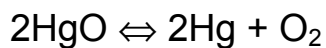


Распределение форм (%) в 0,01 М растворе CdX<sub>2</sub>.

X	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>CdX<sup>+</sup></b>	<b>CdX<sub>2</sub></b>	<b>CdX<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>CdX<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>
Cl	41	56	3,9	0,05	0,002
Br	32,8	60,5	6,5	0,16	0,007
I	23,1	66,5	6,9	0,45	0,02

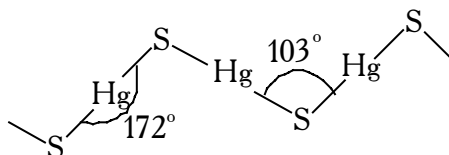
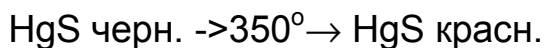
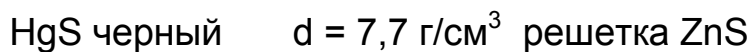
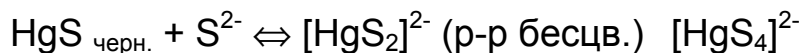
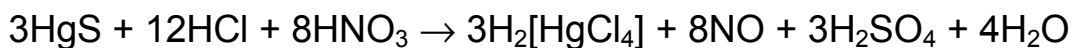
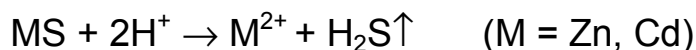
### Оксиды.

	<b>ZnO</b>	<b>CdO</b>	<b>HgO</b>
окраска	белая	коричневая	желт., красная
$\Delta H_f^\circ, \text{кДж/моль}$	-348	-256	-90



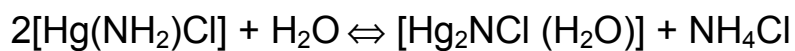
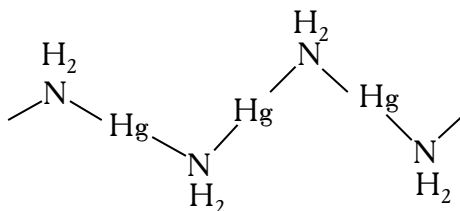
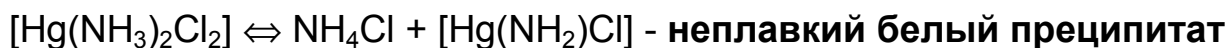
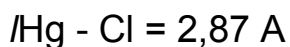
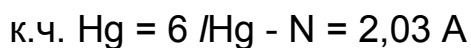
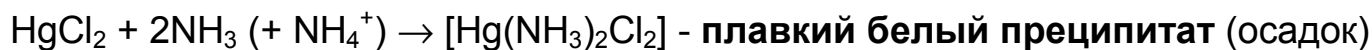
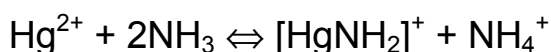
### Сульфиды.

	<b>ZnS</b>	<b>CdS</b>	<b>HgS</b>
окраска	белая	желтая	(черн.), красная
$\Delta H_f^\circ, \text{кДж/моль}$	-46	-36	-14
ПР	$10^{-24}$	$8 \cdot 10^{-27}$	$2 \cdot 10^{-52}$



Аммиачные соединения.

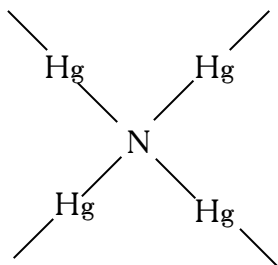
Hg(II).



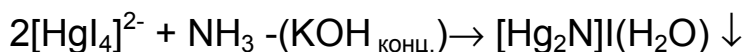
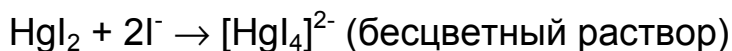
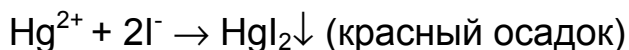
X = OH - основание Миллона

X = Cl - белый

X = I красно-коричневый



Реактив Несслера.



## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 595-602.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.2, стр. 464-487.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.182-209.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 338-364.

## 2Л23. Химия Sc, Y, La, Ln (РЗЭ).

эл-т	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Nnp	21	39	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5d	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
4f	-	-	-	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

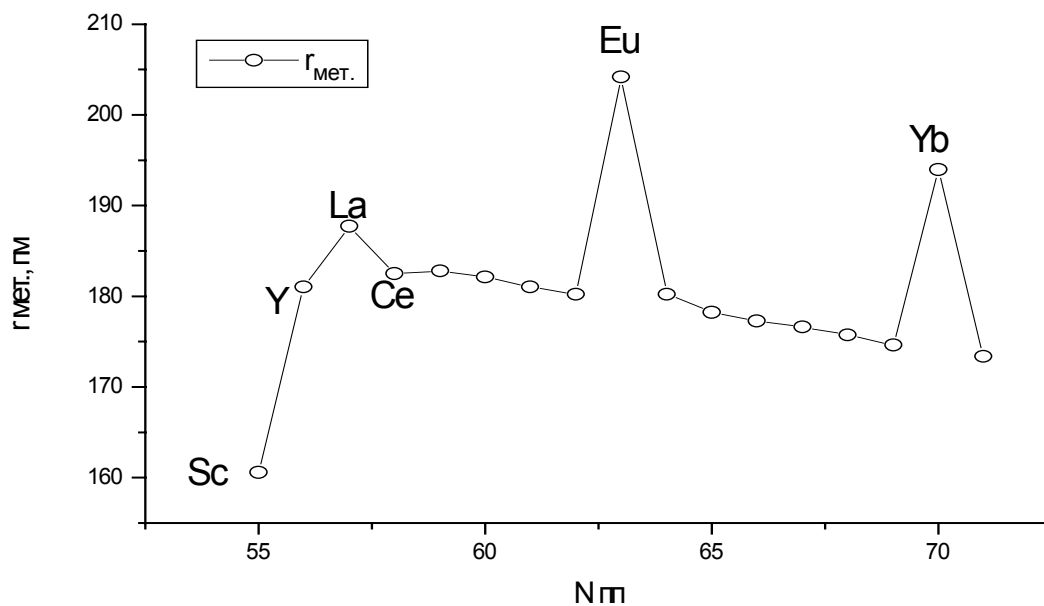


Рис.1. Изменение металлических радиусов РЗЭ (пм).

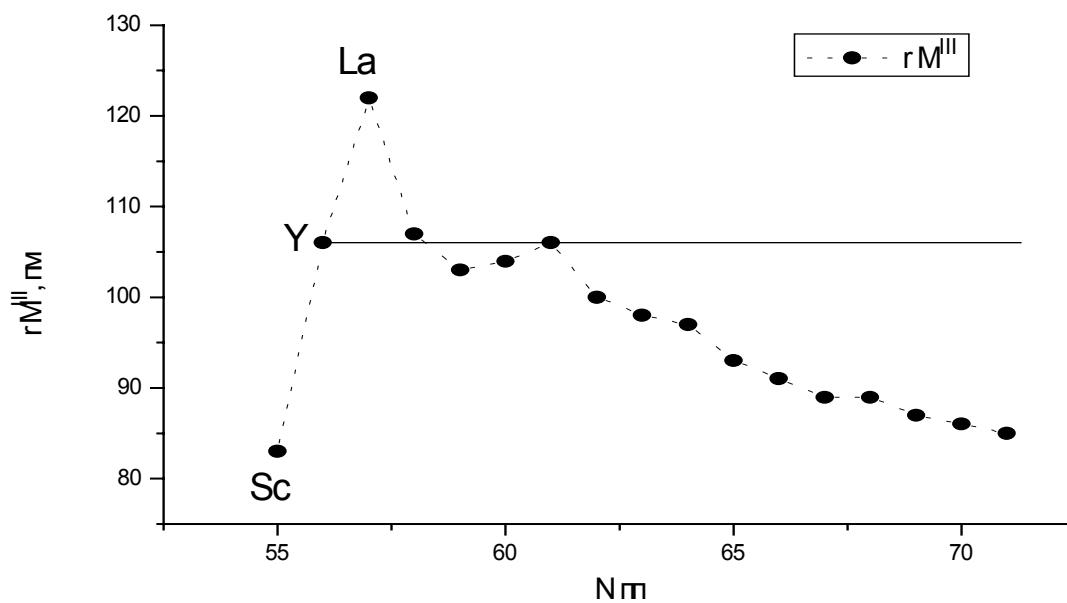


Рис.2. Изменение радиусов (пм) трехзарядных ионов РЗЭ.

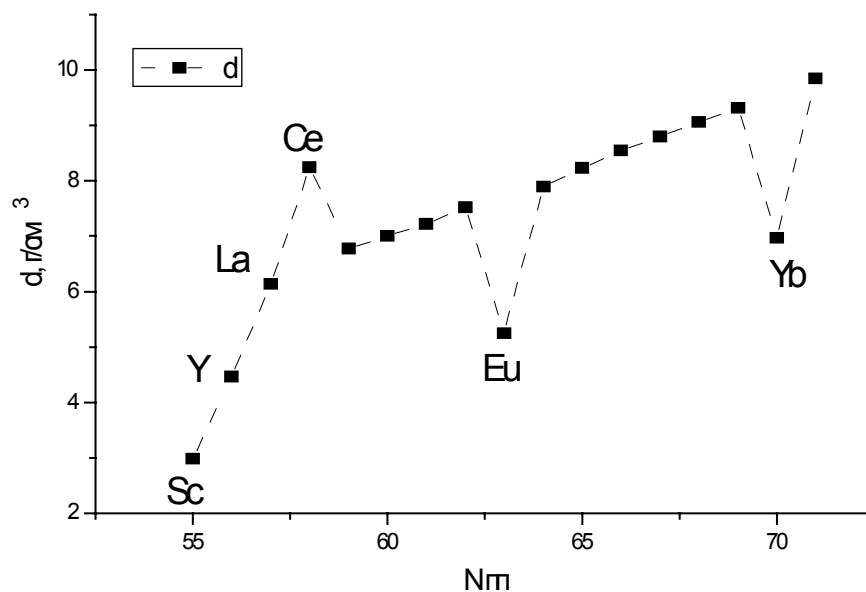


Рис.3. Изменение плотности для РЗЭ.

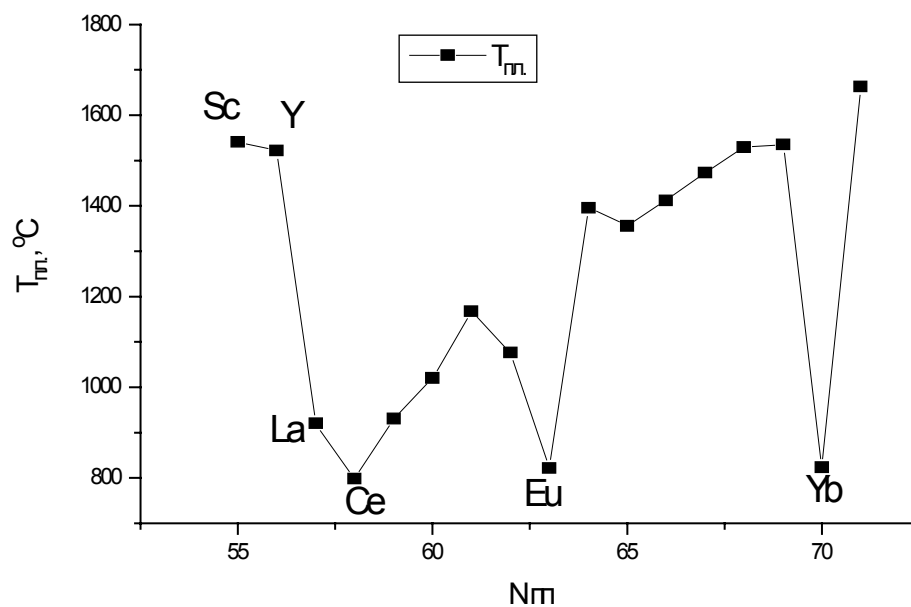


Рис.4. Изменение температур плавления РЗМ.

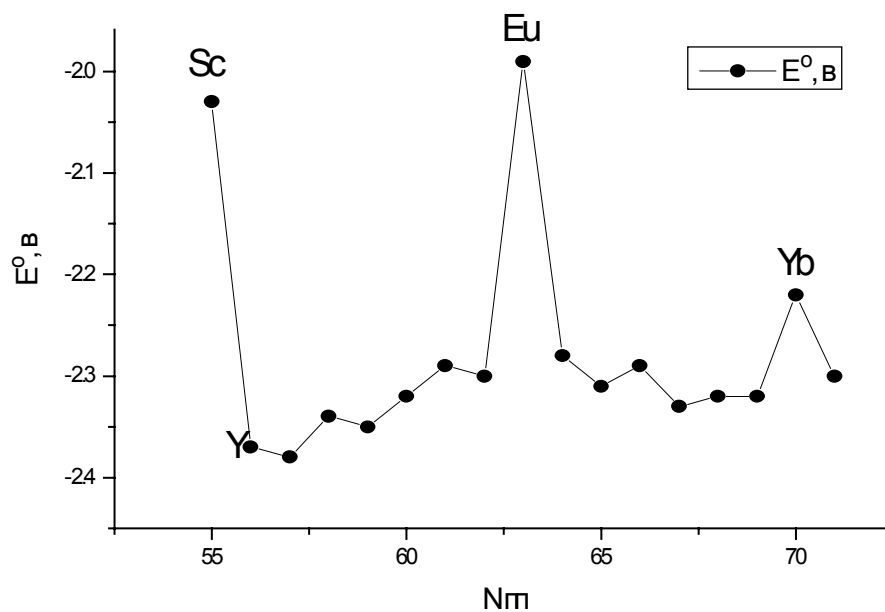
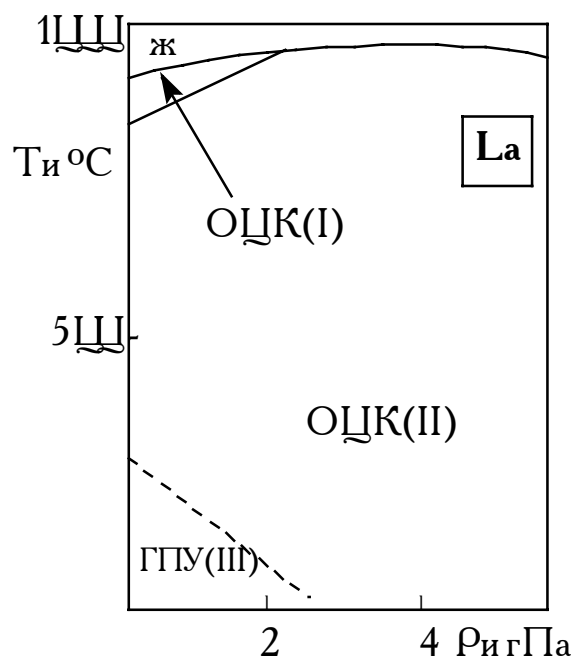
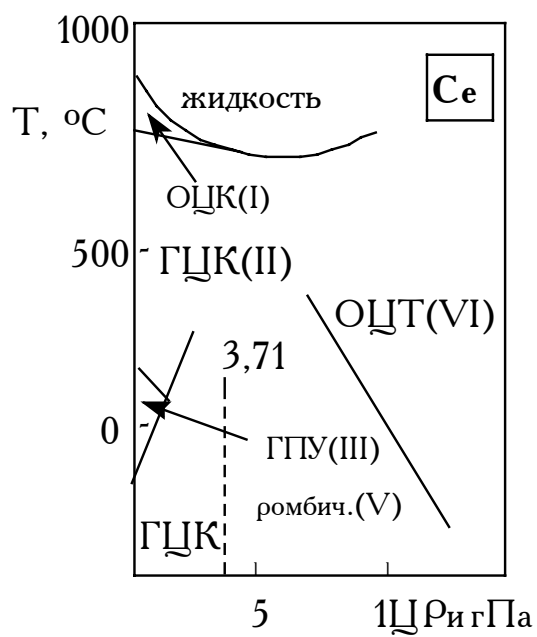
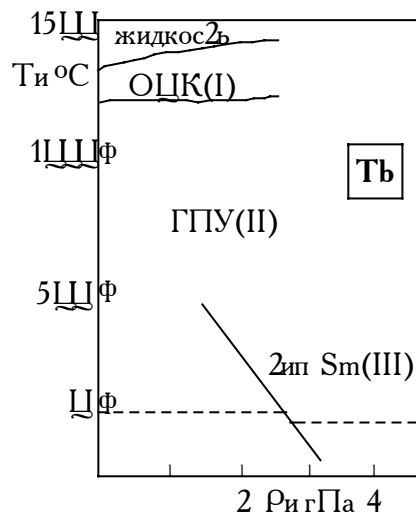
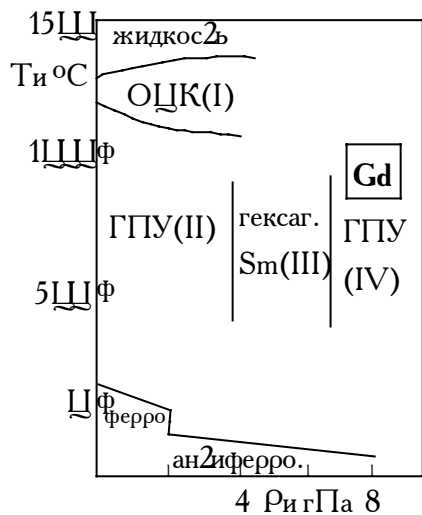
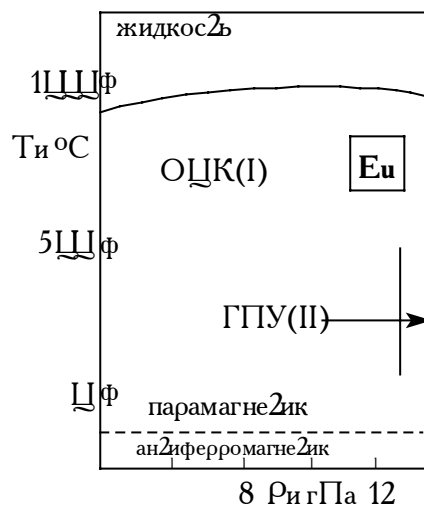
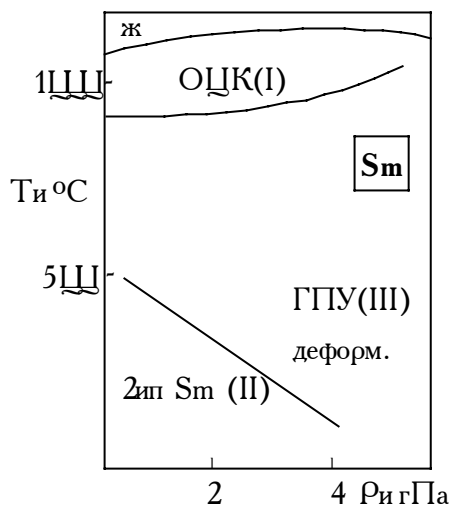
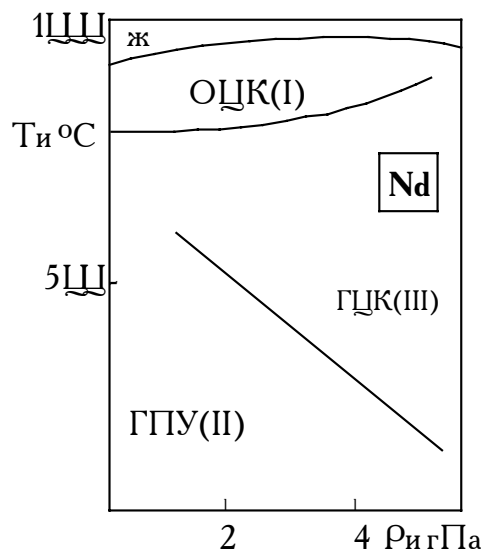
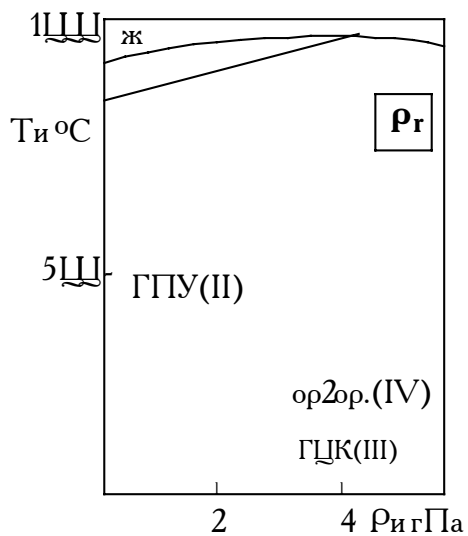


Рис.5. Изменение электродного потенциала  $M^{3+}/M$  для РЗЭ.







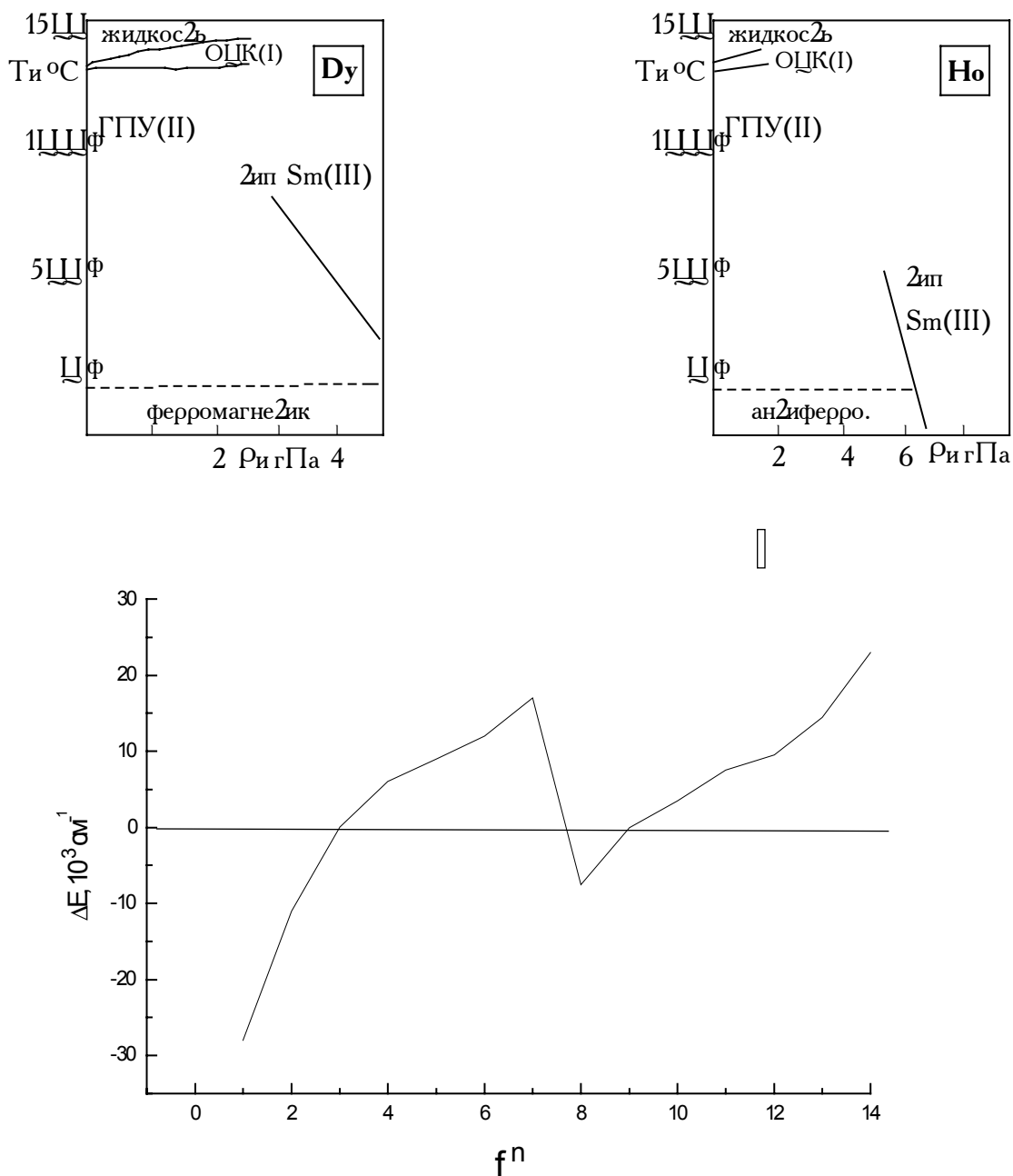


Рис.6. Энергетическая разность ( $\Delta E$ ) электронных состояний  $f^{n-1}d^1s^2$  и  $f^n s^2$ .

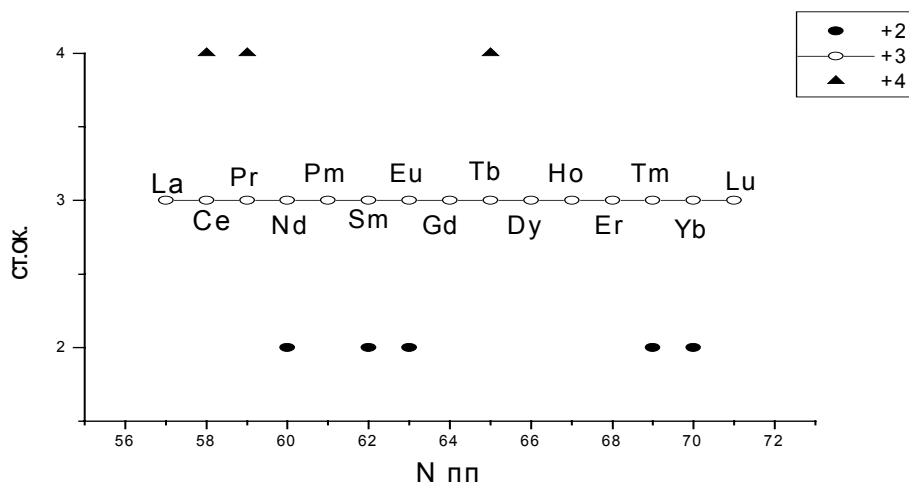
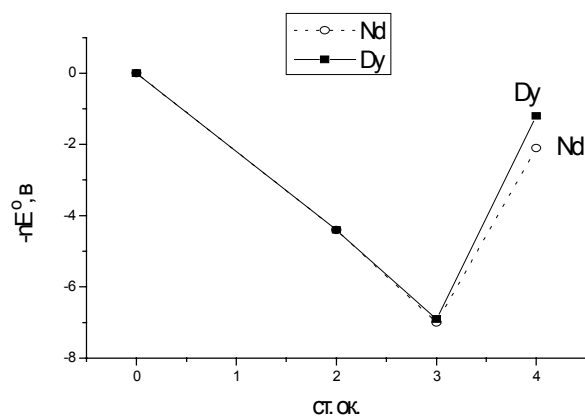
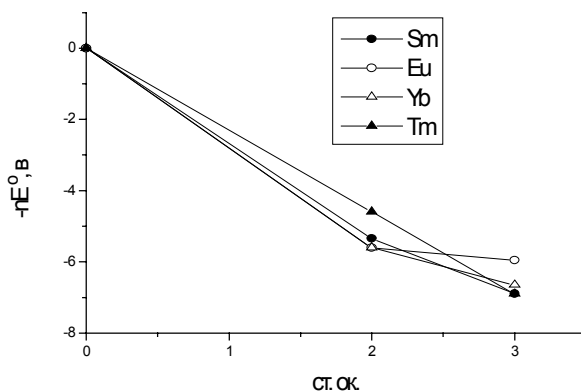


Рис.7. Проявляемые степени окисления РЗЭ.

а)



б)



в)

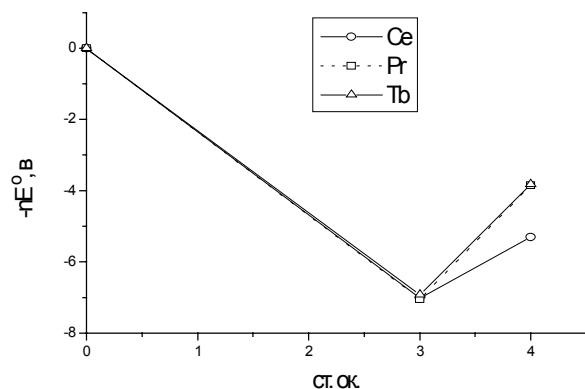
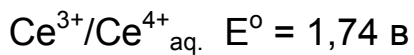
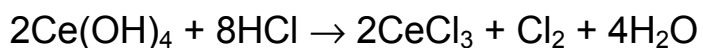
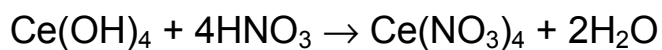


Рис.8. Диаграммы Фроста РЗЭ:

а) Dy, Nd;

б) Sm, Eu, Yb, Tm;

в) Ce, Pr, Nd.



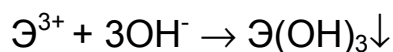
# Сравнительная характеристика комплексных соединений 3d-элементов и

$P3Э^{3+}$ .

$P3Э^{3+}$

3d-элементы

ионный радиус	1,06 - 0,85 А	0,75 - 0,6 А
к.ч.	6, 7, 8, 9	4, (5), 6
координационные полиэдры	триг. призма, квадр. ан- типризма, додекаэдр	тетраэдр, квадрат, октаэдр
связи металл - лиганд	слабое взаимодействие 4f-орбиталей металла с орбиталями лигандов	сильное взаимодействие орбиталей (3d) металла с орбиталями лиганда
сила связи	$F^- > OH^- > H_2O > NO_3^- > Cl^-$	$CN^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^-$
комплексы в растворе	быстрый обмен лигандов	медленный обмен лиган.



рПР $Э(OH)_3$	18,9	20,1	21,1	21,5	22,1	22,5	22,7	22,9	23,1	23,2	23,3	23,6	23,7
Э	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Tm	Yb	Lu
$\Delta H_f^\circ, (ккал/моль) Э(OH)_3$			361		360		359		358		356		
Э			Pr		Nd		Sm		Gd		Dy		

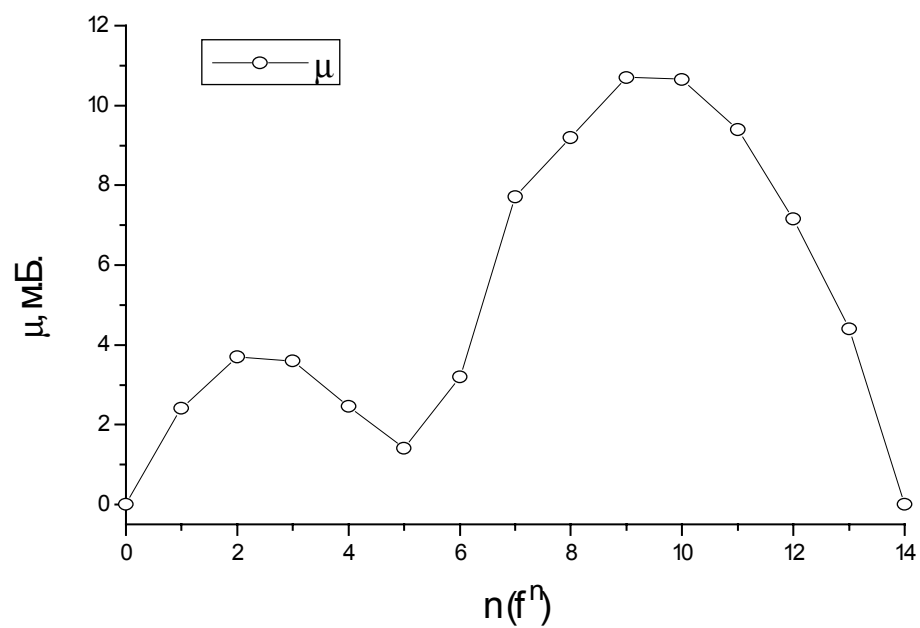


Рис.9. Значения магнитных моментов для РЗЭ<sup>3+</sup>.

Ион Э <sup>3+</sup>	Терм	окраска	Ион Э <sup>3+</sup>	Терм
La	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	бесцветная	Lu	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>
Ce	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	бесцветная	Yb	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>
Pr	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	зеленая	Tm	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>
Nd	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	красно-фиолетовая	Er	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
Pm	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	розовая, желтая	Ho	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>
Sm	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	желтая	Dy	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>
Eu	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	бледно-розовая	Tb	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>
Gd	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	бесцветная	Gd	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>

M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;      CeO<sub>2</sub>      Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (TbO<sub>1,71</sub> - TbO<sub>1,81</sub>) TbO<sub>2</sub>      EuO; SmO

## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 499-502, 603-611.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 500-524.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр. 71-91.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 67-96.

## **Дополнительная литература.**

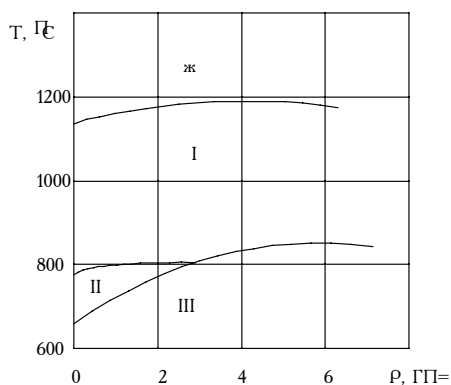
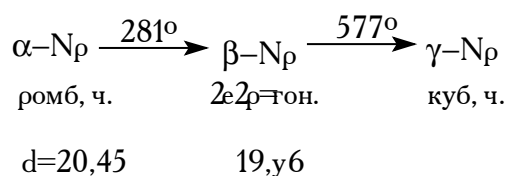
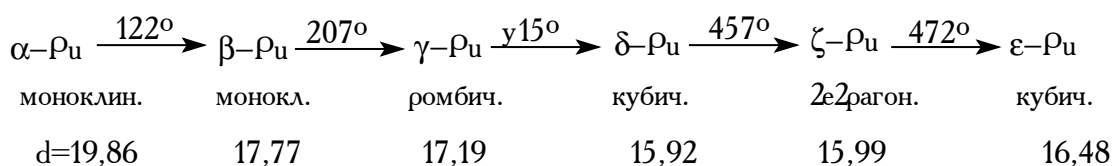
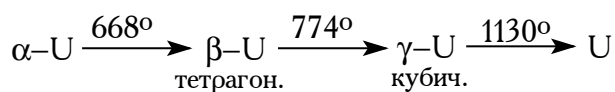
- 1."Координационная химия редкоземельных элементов" (под ред. В.И.Спицына, Л.И.Мартыненко), М., МГУ, 1979.
- 2."Лантаноиды и актиноиды" (под ред. К.У.Бегналла), М., "Атоиздат", 1977.

## 2Л24. Химия актинидов.

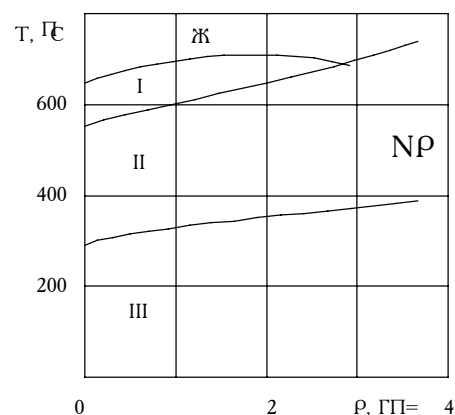
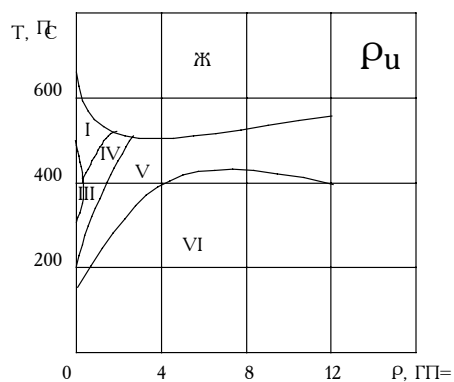
Эл-т	N пп	[ ]	$T_{1/2}$	эл.конф.	$r_{мет.}, A$	$rM^{III}, A$	$rM^{IV}, A$
Ac	89	227	21,7 года	$6d^1 7s^2$		1,11	
Th	90	232	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет	$6d^2 7s^2$	1,79		0,99
Pa	91	231	$3,28 \cdot 10^5$ лет	$5f^2 6d^1 7s^2$ $5f^1 6d^2 7s^2$	1,63		0,96
U	92	238	$4,5 \cdot 10^9$ лет	$5f^3 6d^1 7s^2$	1,56	1,03	0,92
Np	93	237	$2,2 \cdot 10^6$ лет	$5f^5 7s^2$ $5f^4 6d^1 7s^2$	1,55	1,01	0,93
Pu	94	242	$3,8 \cdot 10^5$ лет	$5f^6 7s^2$	1,59	1,00	0,92
Am	95	243	$8 \cdot 10^3$ лет	$5f^7 7s^2$	1,73	0,99	0,89
Cm	96	244	17,6 лет	$5f^7 6d^1 7s^2$	1,74	0,98	0,88
Bk	97	249	100 дней	$5f^8 6d^1 7s^2$ $5f 7s^2$	1,70		
Cf	98	252	2,2 года	$5f^{10} 7s^2$	1,86		
Es	99	253	~10 дней	$5f^{11} 7s^2$	1,86		
Fm	100	257	~10 дней	$5f^{12} 7s^2$			
Md	101	256	~100 дней	$5f^{13} 7s^2$			
No	102	256	10 минут	$5f^{14} 7s^2$			
Lr	103	260	~10 сек	$5f^{14} 6d^1 7s^2$			

## Свойства простых веществ.

	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
Th	1750	4850	11,78
Pa	1552	4227	15,37
U	1130	3390	19,05
Np	640	3235	20,45
Pu	640	3230	19,86
Am	1170	2600	13,67
Bk	1340		13,51
Cf	986		14,78
Es	900		
Fm	860		



б)



в)

Рис.1. P - T диаграммы а) U, б) Pu, в) Np.

Проявляемые степени окисления актинидов.



ст.ок.	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Bk	Cf	Es	Fm	Md
No												
M <sup>II</sup>							(2)		(2)	(2)	2	2
<u>2</u>												
M <sup>III</sup>	<u>3</u>		(3)	3	3	3	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>
(3)												
M <sup>IV</sup>		<u>4</u>	4	4	4	<u>4</u>	4	4	4			
M <sup>V</sup>			<u>5</u>	(5)	<u>5</u>	5	5					
M <sup>VI</sup>				<u>6</u>	6	6	(6)					
M <sup>VII</sup>					7	7						

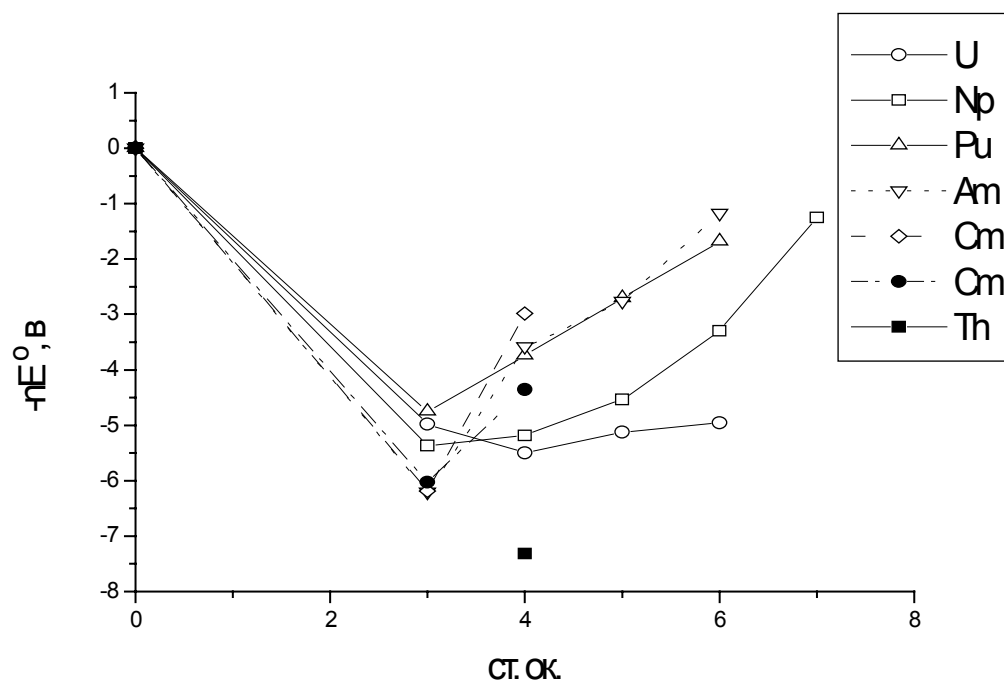


Рис.2. Диаграммы Фроста актинидов.

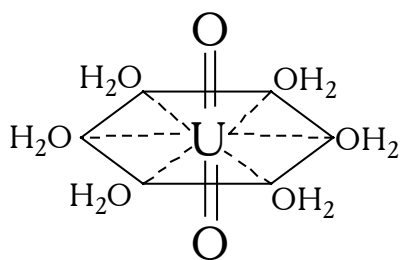
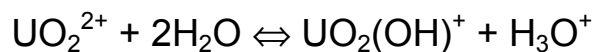
$\text{ЭO}_2^{n+}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) Э = Pa, U, Np, Pu, Am.

O = Э = O                       $\text{UO}_2^{2+}$  - уранил

180°

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - уранил нитрат

$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$

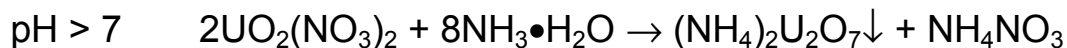


к.ч.  $\text{UO}_2^{2+}$  - 5,6; к.ч. U - 7,8

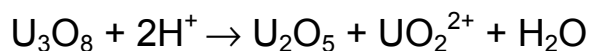
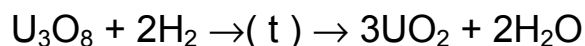
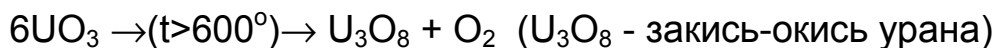
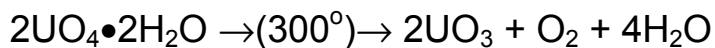
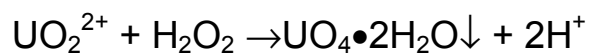
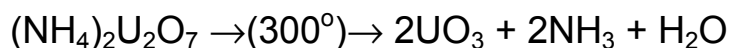
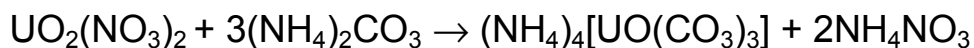
$\text{UO}_2^{2+}$ , U(IV), U(III) - жесткие кислоты

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  -

жесткие основания

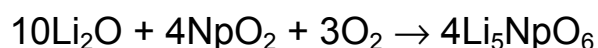
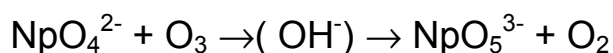


диуранат аммония



**Э<sup>VII</sup>**

Н.Н.Крот, А.Д.Гельман, В.И.Спицын (~1967 г., ИФХ АН СССР)



# Оксиды.

Эл - т	+6		+5	+4	+3	+2
Th				ThO <sub>2</sub>		
Pa			Pa <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PaO <sub>2</sub>		PaO
U	UO <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	UO <sub>2±δ</sub>		(UO)
Np		Np <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Np <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NpO <sub>2</sub>		NpO
Pu		Pu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		PuO <sub>2</sub>	Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Am				AmO <sub>2</sub>	Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Bk				BkO <sub>2</sub>	Bk <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Cf				CfO <sub>2</sub>	Cf <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Es				EsO <sub>2</sub>		

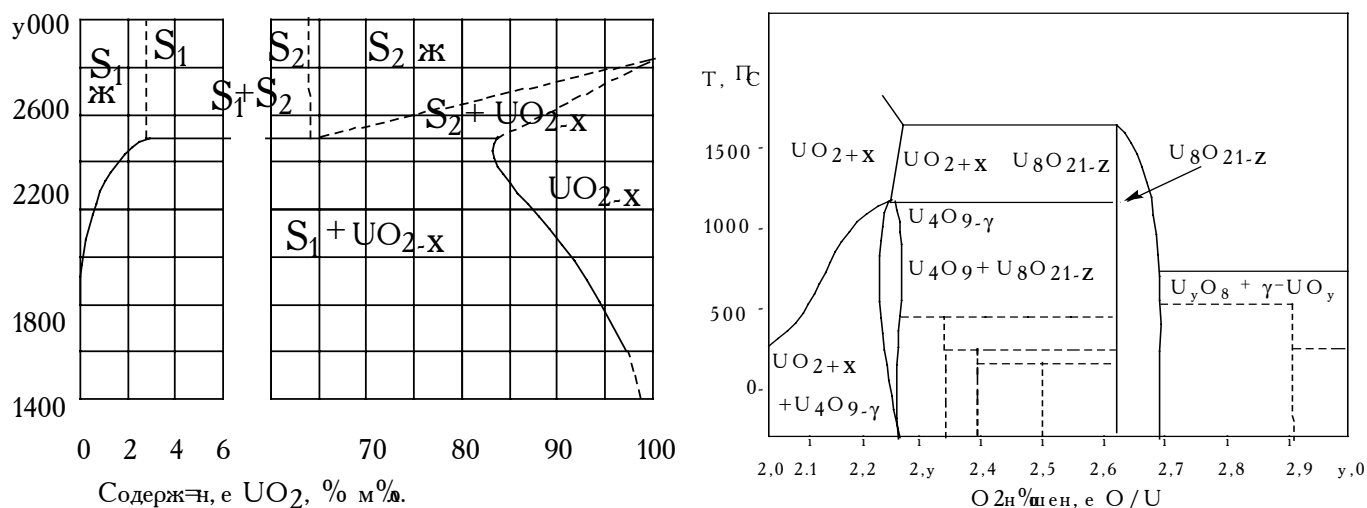
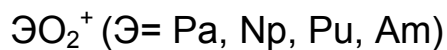
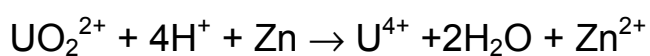
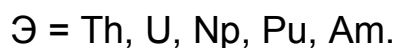
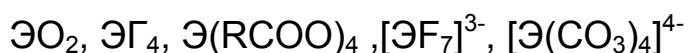


Рис.3. Т - х диаграммы U - O.

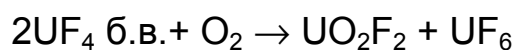
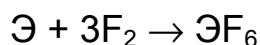
Э<sup>V</sup>



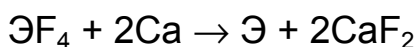
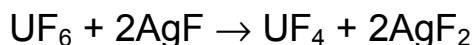
Э<sup>IV</sup>



Гексафториды актининов ЭF<sub>6</sub> (Э = U, Np, Pu).



	U	Np	Pu
$\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	516	472	460
$I_{\Theta - F, A}$	2,00	1,98	1,97
$T_{пл.}, ^\circ C$	64 (давл.)	55	52
$T_{кип.}, ^\circ C$	57 (возг.)	55	62

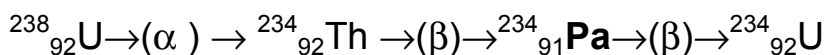


Получение акитинидов.

**U** (1789г) М.К. Клапрот ( $UO_3$ )  
(1841 г) Б.Пелиго (U металл.)

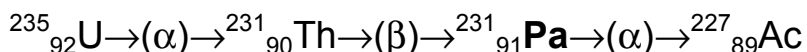
**Th** (1829 г) Я.Берцелиус ( $ThO_2$ )

**Pa** (1913 г) К.Фаянс



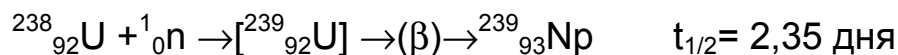
$$t_{1/2} = 6,6 \text{ часа}$$

1916 г. О.Ган, Л.Майтнер, Р.Содди, Д.Кренстан.

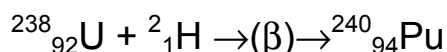


$$t_{1/2} = 32 \text{ 800 лет}$$

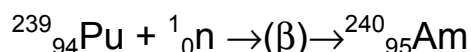
**Np** (1940 г.) Е.МакМиллан, Р.Абельсон



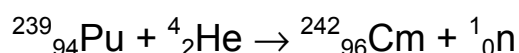
**Pu** (1940 г.) Г.Сиборг, Е.МакМиллан, Дж.Кеннеди, А.Вол



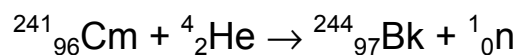
**Am** (1944 г.) Г.Сиборг, Р.Джейлес, Л.Морган, А..Гиорсо



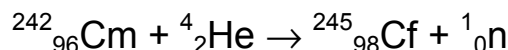
**Cm** (1944 г.) Сиборг, Джеймс



**Bk** Сиборг, Томсон, Гиорсо

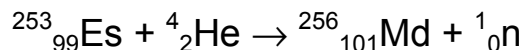


**Cf** Сиборг, Гиорсо, Стрит.

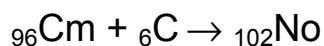


**Es, Fm** выделены из продуктов взрыва водородной бомбы

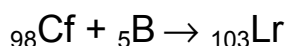
**Md** Гиорсо, Сибборг, Харвей, Томсон



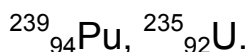
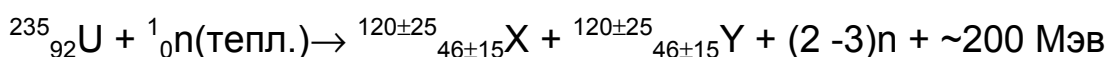
**No** Сиборг, Волтон



**Lr** Гиорсо, Сиккеленд, Ларш, Латимер.



О.Ган, Л.Мейтнер;



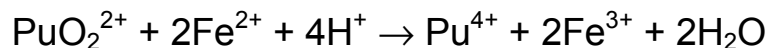
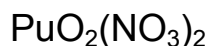
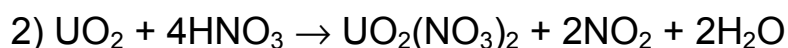
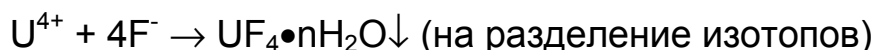
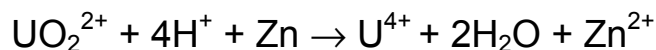
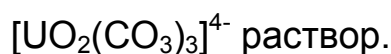
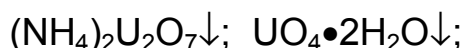
Процессы получения и переработки урана.

1. Извлечение урана из природных руд, очистка урана.

2. Разделение (обогащение) изотопов урана:  $^{235}\text{U}$  (0,7%),  $^{238}\text{U}$  (~99,3%).

(Диффузия, газовое центрифугирование, селективное лазерное возбуждение).

3. Переработка (регенерация) ядерного горючего.



## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 611-619.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 525-571.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.91-111.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 194-201.

## **Дополнительная литература.**

1. "Химия актиноидов" (под ред. Дж.Кац, Г.Сиборг, Л.Морсс), т.1, М., "Мир", 1991.
2. М.П.Мефодьева, Н.Н.Крот, "Соединения трансураниевых соединений", М., "Наука", 1987.
3. "Лантаноиды и актиноиды" (под ред. К.У.Бегналла), М., "Атомиздат", 1977.